



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 399 335

51 Int. Cl.:

C22C 47/14 (2006.01) C22C 49/14 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01) F02F 7/00 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 28.01.2010 E 10702605 (6)
  (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 14.11.2012 EP 2396442
- (54) Título: Motor y pieza de motor y procedimiento para fabricarlos
- (30) Prioridad:

16.02.2009 DE 102009009110 17.09.2009 WO PCT/EP2009/006737

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 27.03.2013

73) Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (100.0%) Alfred-Nobel-Str. 10 40789 Monheim, DE

(72) Inventor/es:

ZOZ, HENNING; DVORAK, MICHAEL y ADAMS, HORST

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

## **DESCRIPCIÓN**

Motor y pieza de motor y procedimiento para fabricarlos

#### Campo técnico

La presente invención versa acerca de un motor, en particular un motor de combustión o una unidad de empuje de un motor de chorro o una pieza del mismo fabricada de metal, y en particular un metal ligero tal como Al, Mg o una aleación que comprende uno o más de los mismos. La invención también versa acerca de un procedimiento para producirlos.

#### Técnica antecedente

- Tradicionalmente, los motores de combustión han sido fabricados de hierro de fundición, en particular fundición gris, y estos materiales siguen siendo utilizados predominantemente en la fabricación actual de motores para coches. Sin embargo, en un esfuerzo continuado por limitar el consumo de combustible, la tendencia general en la fabricación de motores se encamina hacia motores de metales ligeros, en particular los basados en aleaciones de aluminio y de magnesio, que permiten ahorrar una parte considerable del peso total del vehículo y, por lo tanto, ayudar a mantener baio el consumo de combustible.
- Una dificultad importante que se encuentra cuando se utilizan metales ligeros tales como aluminio o magnesio para motores es su estabilidad térmica comparativamente deficiente, lo que da lugar a un fenómeno conocido como "fluencia". Por ejemplo, en motores a base de aluminio, el bloque del motor y la culata de cilindros, ambos fabricados de una aleación de aluminio, estarán fijados entre sí con tornillos de acero fijados con un par elevado, de forma que el bloque del motor y la culata de cilindros estén presionados entre sí con una fuerza muy elevada. Es necesaria una fuerza elevada de conexión para garantizar una hermeticidad de las cavidades del motor a pesar de las presiones muy elevadas de gas generadas en el mismo. La fuerza elevada de fijación da lugar a un esfuerzo de adherencia considerable entre las piezas de metal ligero del motor, tales como el bloque del motor y la culata de cilindros, y el tornillo empleado para conectar los mismos.
- Cuando la temperatura de las piezas de motor aumenta tras la operación del motor, se inducirá el "fenómeno de fluencia" en áreas de mayor esfuerzo de adherencia, y debido a la fluencia, se reducirá irreversiblemente el esfuerzo de adhesión. Es decir, incluso después de que se enfríe el motor y la fluencia se detiene, no se restaurará el esfuerzo de adherencia original. Por consiguiente, durante un uso más prolongado del motor, se reducirán el esfuerzo de adherencia y, por lo tanto, la fuerza de conexión entre el bloque del motor y la culata de cilindros y, por lo tanto, la hermeticidad del volumen encerrado por el mismo.
- En un esfuerzo adicional para limitar el consumo de combustible, se aumenta la eficacia de los propios motores. Existe una tendencia adicional en la técnica de utilizar cilindradas más pequeñas en motores de combustión pero cargando el aire de entrada hasta presiones más elevadas. Si los motores son operados con presiones elevadas de gas, es aún más difícil de garantizar la hermeticidad y, por consiguiente, las fuerzas elevadas de conexión entre las piezas de motor se vuelven cada vez más importantes. Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar un motor o piezas del mismo que permitan soslayar los problemas mencionados anteriormente.

También es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento de fabricación del motor o de las piezas de motor que sea adecuado para una fabricación en serie a costes moderados.

## Resumen de la invención

50

55

Para cumplir los anteriores objetos, un motor o una pieza de motor está fabricado de metal, en particular Al, Mg o una aleación que comprende uno o más de los mismos, en el que el motor o la pieza de motor está fabricado de un material compuesto del metal reforzado con nanopartículas, en particular CNT (nanotubos de carbono), en el que el metal reforzado tiene una microestructura que comprende cristalitos metálicos separados, al menos parcialmente, por dichas nanopartículas. En el presente documento, el compuesto comprende, preferentemente, cristalitos metálicos que tienen un tamaño en un intervalo desde 1 nm hasta 100 nm, preferentemente desde 10 nm hasta 100 nm, o en un intervalo de más de 100 nm y hasta 200 nm.

A continuación, se hará referencia específica a CNT como dichas nanopartículas en aras de la simplicidad. Sin embargo, se cree que también se podrían conseguir efectos similares cuando se utilizan otros tipos de nanopartículas que tienen una relación elevada entre dimensiones, en particular nanopartículas inorgánicas tales como carburos, nitruros y siliciuros. Por lo tanto, siempre que sea aplicable también se contempla cada divulgación realizada en el presente documento con respecto a CNT con referencia a otros tipos de nanopartículas que tienen una relación elevada entre dimensiones, sin una mención adicional.

La estructura del material que constituye el medio de conexión tiene un efecto nuevo y sorprendente porque la microestructura de los cristalitos metálicos está estabilizada por las nanopartículas (CNT). En particular, se ha observado que debido a una colocación del CNT a lo largo de los límites de los granos de los cristalitos metálicos pequeños, preferentemente de escala nanométrica, se puede eliminar un movimiento de dislocación y se pueden

estabilizar las dislocaciones en el metal por medio del CNT. Esta estabilización es muy eficaz debido a la relación sumamente elevada de superficie con respecto al volumen de los cristalitos de escala nanométrica. Además, si se utilizan aleaciones consolidadas por un endurecimiento de solución sólida como los constituyentes metálicos, se pueden estabilizar las fases del cristal mixto o la solución sólida por medio del acoplamiento o entrelazado con el CNT. En consecuencia, este nuevo efecto que se observa que surge para cristalitos metálicos pequeños en combinación con CNT dispersos uniformemente y, preferentemente, isotrópicamente es denominado "nanoestabilización" o "nanofijación" en el presente documento. Un aspecto adicional de la nanoestabilización es que el CNT elimina un crecimiento del grano de los cristalitos metálicos.

Aunque la nanoestabilización es, por supuesto, un efecto microscópico (o más bien nanoscópico), permite producir un material compuesto como un producto intermedio y fabricar adicionalmente un motor o una pieza de motor acabados a partir del mismo que tienen propiedades mecánicas macroscópicas sin precedentes. En primer lugar, el material compuesto tendrá una resistencia mecánica que es significativamente mayor que la del componente metálico puro.

15

20

25

45

Un efecto técnico sorprendente adicional es una mayor estabilidad a altas temperaturas del material compuesto, así como de las piezas de motor producidas a partir del mismo. Por ejemplo, se ha observado que debido a la nanoestabilización de los nanocristalitos por medio de CNT, se puede conservar una densidad de dislocaciones y una mayor dureza de la misma a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión de algunas de las fases del metal. Esto significa que se puede reducir drásticamente el problema de fluencia encontrado en motores actuales de metal ligero. Si dos piezas de motor están conectadas a través de un medio de conexión con una fuerza elevada de conexión, se puede mantener el esfuerzo de adherencia entre el medio de conexión y las piezas de motor incluso en una operación prolongada a temperaturas elevadas, de forma que se puedan garantizar la fuerza de conexión y, por lo tanto, la hermeticidad del motor durante tiempos prolongados de operación. Esto es especialmente importante para motores modernos de combustión de eficacia elevada, en los que se carga el aire de entrada hasta presiones sumamente elevadas y cuando es difícil conseguir en la actualidad un grado suficientemente duradero de hermeticidad.

Un efecto técnico importante adicional es que debido a los CNT, se puede aumentar significativamente la conductividad térmica del material compuesto en comparación con la del propio contenido metálico, lo que permite disipar de forma más eficaz un calor excesivo y, por lo tanto, mantener moderados los máximos de temperatura en la pieza de motor. En consecuencia, esto también añade evitar el problema de fluencia mencionado anteriormente.

En algunas realizaciones de la invención, las nanopartículas no están separadas solo parcialmente entre sí por el CNT, sino que también hay contenidos o embebidos algunos CNT en los cristalitos. Se puede pensar que un CNT sobresale como un "pelo" de un cristalito. Se cree que estos CNT embebidos desempeñan un papel importante en la prevención del crecimiento del grano y de una relajación interna, es decir, evitan una reducción de la densidad de dislocaciones cuando se suministra energía en forma de presión y/o calor tras la compactación del material compuesto, y para garantizar la estabilidad térmica del material compactado. Utilizando técnicas de aleado mecánico del tipo descrito a continuación, es posible producir cristalitos de un tamaño inferior a 100 nm con CNT embebidos. En algunos casos, dependiendo del diámetro de los CNT, puede ser más sencillo embeber los CNT en cristalitos que tienen un tamaño que varía entre 100 nm y 200 nm. En particular, con el efecto adicional de estabilización para los CNT embebidos, se ha descubierto que la nanoestabilización también es muy eficaz para cristalitos que tienen un tamaño entre 100 nm y 200 nm.

En lo que respecta al aluminio como un componente metálico de la pieza de motor, la invención permite soslayar muchos problemas encontrados en la actualidad en las aleaciones de Al de alta resistencia, por ejemplo con respecto a la corrosión. Concretamente, si se utiliza aluminio puro o una aleación de aluminio como el metal constituyente del material compuesto de la pieza de motor, se puede proporcionar un material compuesto basado en aluminio que debido al efecto de nanoestabilización tiene una resistencia y una dureza comparables a las de la aleación de aluminio de mayor resistencia, o incluso superiores las mismas, disponible en la actualidad, que también tiene una mayor resistencia a temperaturas elevadas debido a la nanoestabilización y está abierto a una oxidación anódica. Si se utiliza una aleación de aluminio de alta resistencia como el metal del material compuesto de la invención, se puede aumentar adicionalmente la resistencia del compuesto.

Además, al ajustar de forma adecuada el porcentaje de CNT en el material compuesto, se pueden ajustar las propiedades mecánicas hasta un valor deseado. Por lo tanto, se pueden fabricar materiales que tienen el mismo componente metálico pero distintas concentraciones de CNT y, por lo tanto, distintas propiedades mecánicas, que tendrán el mismo potencial electroquímico y, por lo tanto, no serán propensos a una corrosión cuando se conectan entre sí. Esto es distinto a la técnica anterior, en la que se necesitan utilizar distintas aleaciones cuando se necesitan distintas propiedades mecánicas, y en la que, en consecuencia, la corrosión siempre es un problema cuando se ponen en contacto distintas aleaciones.

La presente invención también proporciona un motor, tal como un motor de combustión o una unidad de empuje de un motor de chorro que comprende una primera pieza, una segunda pieza y un medio de conexión que conecta las piezas primera y segunda, en la que al menos una de dichas piezas primera y segunda es una pieza de motor según las anteriores realizaciones. En muchas situaciones, será necesario que el medio de conexión tenga distintas propiedades mecánicas superiores particulares en comparación con las de las piezas primera y segunda que van a ser conectadas por el mismo. Por ejemplo, en la actualidad típicamente se utilizan tornillos de acero de alta resistencia para conectar piezas de metal ligero de un motor. Tradicionalmente, esto implicaría que se fabricarían los medios de conexión de un metal o una aleación metálica distintos del metal o la aleación metálica de la pieza primera y/o segunda que tenga las propiedades mecánicas deseadas para compensar, por ejemplo, distintos coeficientes de expansión térmica de las dos piezas que van a ser conectadas. Sin embargo, dado que generalmente los potenciales químicos entre las piezas primera y segunda y de los medios de conexión serán distintos, los medios de conexión actuarán como un elemento galvánico con respecto a las piezas, dando lugar de esta manera a una corrosión galvánica en presencia de un electrolito.

5

10

15

20

25

30

Para soslayar este problema, según una realización de la presente invención el medio de conexión también está fabricado de un material compuesto de un metal reforzado con nanopartículas. Dado que se pueden ajustar las propiedades mecánicas del medio de conexión de la invención por medio del contenido de nanopartículas, en muchos casos es posible utilizar el mismo componente metálico en el medio de conexión que en las piezas de motor que van a ser conectadas por el mismo y seguir obteniendo propiedades mecánicas adecuadamente distintas. De esta forma, se puede evitar de forma fiable la corrosión galvánica entre las piezas primera y/o segunda por una parte y el medio de conexión por otra parte.

De hecho, no es necesario que los componentes metálicos de las piezas primera y/o segunda y del medio de conexión sean idénticos, pero en la práctica a menudo será suficiente que los potenciales químicos respectivos desviados mutuamente menos de 50 mV, preferentemente menos de 25 mV.

En resumen, dado que en esta realización, se puede controlar el contenido de nanopartículas del medio de conexión para ajustar las propiedades mecánicas deseadas en vez del contenido metálico utilizado, se puede utilizar de forma ventajosa este grado adicional de libertad utilizado para proporcionar conexiones entre materiales en el motor que emplea un medio de conexión que es, a la vez, compatible con las piezas de motor que van a ser conectadas desde un punto de vista electroquímico y sigue proporcionando las propiedades mecánicas deseadas, que debido al contenido de nanopartículas puede ser muy distinto del de las piezas de motor que van a ser conectadas.

De hecho, se ha descubierto que se pueden variar la resistencia a la tracción y la dureza de forma aproximadamente proporcional en un amplio abanico con el contenido de CNT en el material compuesto. Para metales ligeros, tales como aluminio, se ha descubierto que la dureza Vickers aumenta casi linealmente con el contenido de CNT. Con un contenido de CNT superior a aproximadamente un 10% en peso, el material compuesto se vuelve sumamente duro y frágil. En consecuencia, dependiendo de las propiedades mecánicas deseadas, será preferente un contenido de CNT desde 0,5 hasta 10% en peso. En particular, un contenido de CNT en el intervalo de 2,0 hasta 9,0% es sumamente útil dado que permite fabricar materiales compuestos de resistencia extraordinaria en combinación con las ventajas mencionadas anteriormente de nanoestabilización, en particular una estabilidad a altas temperaturas.

35 Como se ha explicado anteriormente, según un aspecto de la invención, las propiedades mecánicas del medio de conexión que conecta una primera pieza de motor y una segunda pueden estar adaptadas específicamente sin la necesidad de utilizar un componente metálico distinto, sino al variar, en vez de ello, el contenido de nanopartículas. Por supuesto, el mismo principio puede aplicarse con respecto a las propias piezas primera y segunda de motor, que pueden estar fabricadas cada una de un material compuesto que comprende metal o una aleación metálica y nanopartículas, y cuando las propiedades mecánicas de las dos piezas pueden ser distintas debido a distintos contenidos de nanopartículas. En una realización preferente, el valor numérico de nanopartículas en peso de las piezas primera y segunda difiere al menos un 10%, preferentemente al menos un 20% del mayor de dichos valores numéricos. Por lo tanto, si el porcentaje de nanopartículas en peso fuese del 5% para la primera pieza y de 4% para la segunda pieza, los valores numéricos de los porcentajes diferirían un 20% del mayor de dichos valores numéricos.

45 Se menciona que los materiales compuestos de metal/CNT *per se* son, por ejemplo, según los documentos US 2007/0134496 Al, JP 2007/154 246 A, WO 2006/123 859 Al, WO 2008/052 642, WO 2009/010 297 y JP 2009/030 090.

Además, en la solicitud preferente PCT/EP2009/006 737 se da una revisión general de la técnica anterior con respecto a la producción de CNT.

Cuando se van a fabricar las piezas de motor basadas en metal reforzado con CNT, existe un problema que surge en la técnica anterior relacionado con una exposición posible cuando se manipulan CNT (véase, por ejemplo, Baron P. A. (2003) "Evaluation of Aerosol Release During the Handling of Unrefined Single Walled Carbon Nanotube Material", NIOSH DART-02-191 Rev. 1.1, abril de 2003; Maynard A. D. et al. (2004) "Exposure To Carbon Nanotube Material: Aerosol Release During The Handling of Unrefined Singlewalled Carbon Nanotube Material", Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 67: 87-107; Han, J. H. Et al. (2008) "Monitoring Multiwalled Carbon Nanotube Exposure in Carbon Nanotube Research Facility", Inhalation Toxicology, 20: 8, 741 – 749).

Según una realización preferente, esto se puede minimizar al proporcionar el CNT en forma de un polvo de aglomerados de dislocación confusa de CNT que tienen un tamaño medio suficientemente grande como para

garantizar una manipulación sencilla debido a un potencial reducido de polvorosidad. En el presente documento, preferentemente al menos un 95% de los aglomerados de CNT tiene un tamaño de partícula superior a 100  $\mu$ m. Preferentemente, el diámetro medio de los aglomerados de CNT se encuentra entre 0,05 y 5,0 mm, preferentemente entre 0,1 y 2,0 mm, y lo más preferentemente entre 0,2 y 1,0 mm.

- 5 En consecuencia, las nanopartículas que van a ser procesadas con el polvo metálico pueden ser manipuladas fácilmente, minimizándose el potencial de exposición. Al ser los aglomerados mayores de 100 μm, pueden ser filtrados fácilmente mediante filtros estándar, y se puede esperar una polvorosidad reducida respirable en el sentido de EN 15051-B. Además, el polvo que comprende aglomerados de este gran tamaño tiene una fluidibilidad y fluidez que permite una manipulación sencilla de la materia prima de CNT.
- Aunque se puede esperar a primera vista que podría ser difícil dispersar uniformemente el CNT en una escala nanométrica mientras se los proporciona en forma de aglomerados con mucha dislocación confusa en una escala milimétrica, los inventores han confirmado que, de hecho, es posible una dispersión homogénea e isotópica por todo el compuesto utilizando un aleado mecánico, que es un procedimiento de deformación, fracción y soldadura reiteradas del metal y de las partículas de CNT. De hecho, como se explicará a continuación con referencia a una realización preferente, la estructura de dislocación confusa y el uso de grandes aglomerados de CNT incluso ayudan a conservar la integridad del CNT tras el aleado mecánico con energías cinéticas elevadas.

Además, la relación de longitud con respecto al diámetro del CNT, también denominada relación entre dimensiones, es preferentemente superior a 3, más preferentemente superior a 10 y lo más preferentemente superior a 30. De nuevo, una relación elevada entre dimensiones del CNT ayuda en la nanoestabilización de los cristalitos metálicos.

- En una realización ventajosa de la presente invención, al menos una fracción de los CNT tiene una estructura espiral que comprende una o más capas enrolladas de grafito, consistiendo cada capa de grafito en dos o más capas de grafeno en superposición mutua. Este tipo de nanotubo ha sido descrito por primera vez en el documento DE 10 2007 044 031 A 1 que ha sido publicado después de la fecha de prioridad de la presente solicitud. Este nuevo tipo de estructura de CNT es denominado estructura de "múltiples espirales" para distinguirla de estructuras de "espiral simple" que comprenden una única capa enrollada de grafeno. Por lo tanto, la relación entre CNT de múltiples espirales y de espiral simple análoga a la relación entre los CNT cilíndricos de pared simple y de múltiples paredes. Los CNT de múltiples espirales tienen un corte transversal con forma espiral y normalmente comprenden 2 o 3 capas de grafito con entre 6 y 12 capas de grafeno cada una.
- Se ha descubierto que los CNT de tipo de múltiples espirales son sumamente adecuados para la nanoestabilización mencionada anteriormente. Una de las razones es que los CNT de múltiples espirales tienen la tendencia de no extenderse a lo largo de una línea recta sino de tener una forma curvada o retorcida, de múltiples dobleces, que también es la razón por la que tienden a formar grandes aglomerados de CNT con mucha dislocación confusa. Esta tendencia para formar una estructura curvada, doblada y de dislocación confusa facilita la formación de una red tridimensional que se entrelaza con los cristalitos y que los estabiliza.
- 35 Se cree que una razón adicional por la que la estructura de múltiples espirales es tan adecuada para la nanoestabilización es que las capas individuales tienden a dispersarse cuando el tubo está doblado como las páginas de un libro abierto, formando de esta manera una estructura áspera para entrelazarse con los cristalitos que, a su vez, se cree que es uno de los mecanismos de estabilización de los defectos.
- Además, dado que las capas individuales de grafeno y de grafito del CNT de múltiples espirales son aparentemente de topología continua desde el centro del CNT hacia la circunferencia sin ningún hueco, esto permite de nuevo una intercalación mejor y más rápida de materiales adicionales en la estructura de tubo, dado que hay disponibles más bordes abiertos que forman una entrada para intercalaciones en comparación con CNT de espiral simple, como se describe en Carbon 34, 1996, 1301 03, o en comparación con CNT que tienen una estructura de tipo cebolla como se describe en Science 263, 1994, 1744 47.
- En una realización preferente, al menos una fracción de las nanopartículas está funcionalizada, en particular erosionada antes del aleado mecánico. Cuando las nanopartículas están formadas por CNT de múltiples paredes o de múltiples espirales, la erosión puede llevarse a cabo al hacer que al menos la capa más externa de al menos algunos de los CNT se rompa al someter a los CNT a una presión elevada, tal como una presión de 5,0 MPa o superior, preferentemente 7,8 MPa o superior, como se explicará a continuación con referencia a una realización específica. Debido a la erosión de las nanopartículas, se aumentan adicionalmente el efecto de entrelazado con los cristalitos metálicos y, por lo tanto, la nanoestabilización.

En una realización preferente, el procesamiento de las partículas metálicas y de las nanopartículas se lleva a cabo de forma que se aumente y se estabilice la densidad de dislocaciones de los cristalitos por medio de las nanopartículas lo suficientemente como para aumentar la dureza Vickers media del material compuesto para superar la dureza Vickers del metal original un 40% o más, preferentemente en un 80% o más.

55

Además, el procesamiento se lleva a cabo para estabilizar las dislocaciones, es decir, para eliminar el movimiento de dislocación y para eliminar el crecimiento del grano lo suficientemente, de forma que la dureza Vickers del medio de

conexión formado al compactar el polvo de material compuesto sea mayor que la dureza Vickers del metal original y, preferentemente, superior al 80% de la dureza Vickers del polvo de material compuesto.

Preferentemente, se genera la densidad elevada de dislocaciones al provocar numerosos impactos de energía cinética elevada de bolas de un molino de bolas. Preferentemente, en el molino de bolas se aceleran las bolas hasta una velocidad de al menos 8,0 m/s, preferentemente al menos 11,0 m/s. Las bolas pueden interactuar con el material procesado mediante fuerzas de corte, fuerzas de rozamiento y de colisión, pero la contribución relativa de las colisiones a la energía mecánica total transferida al material mediante deformación plástica aumenta con la energía cinética creciente de las bolas. En consecuencia, se prefiere una velocidad elevada de las bolas para provocar una tasa elevada de impactos de energía cinética que, a su vez, provoca una densidad elevada de dislocaciones en los cristalitos.

Preferentemente, la cámara de molienda del molino de bolas es estacionaria y las bolas son aceleradas por medio de un movimiento giratorio de un elemento giratorio. Este diseño permite acelerar de forma sencilla y eficaz las bolas hasta las velocidades mencionadas anteriormente de 8,0 m/s, 11,0 m/s o incluso mayores, al accionar el elemento giratorio con una frecuencia giratoria suficiente, de forma que las puntas del mismo se muevan con las velocidades mencionadas anteriormente. Esto es distinto, por ejemplo, de los molinos de bolas normales que tienen un tambor rotativo o molinos planetarios de bolas, en los que la velocidad máxima de las bolas es normalmente de solo 5,0 m/s. Además, el diseño que emplea una cámara de molienda estacionaria y un elemento giratorio accionado es fácilmente escalable, lo que significa que se puede utilizar el mismo diseño para molinos de bolas de tamaños muy distintos, desde molinos de tipo laboratorio hasta molinos para un aleado mecánico de rendimiento elevado de escala industrial.

Preferentemente, el eje del elemento giratorio está orientado horizontalmente, de forma que se reduce a un mínimo la influencia de la gravedad tanto sobre las bolas como sobre el material procesado.

En una realización preferente, las bolas tienen un diámetro pequeño de 3,0 a 8,0 mm, preferentemente de 4,0 a 6,0 mm. Con estos diámetros pequeños de bola, las zonas de contacto entre las bolas tiene una forma casi de punta, dejando de esta manera presiones muy elevadas de deformación, lo que a su vez facilita la formación de una densidad elevada de dislocaciones en el metal.

El material preferente de las bolas es acero, ZiO<sub>2</sub> o ZiO<sub>2</sub> estabilizado con itria.

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

La calidad del aleado mecánico también dependerá del grado de carga de la cámara de molienda con las bolas al igual que de la relación de bolas con respecto al material procesado. Se pueden conseguir buenos resultados de aleado mecánico si el volumen ocupado por las bolas se corresponde aproximadamente con el volumen de la cámara al que no llega el elemento giratorio. Por lo tanto, se escoge preferentemente el grado de carga de las bolas, de forma que el volumen  $V_b$  ocupado por las bolas se corresponda con  $V_b = V_c - \pi \bullet (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ , en la que  $V_c$  es el volumen de la cámara de molienda,  $r_R$  es el radio del elemento giratorio y l es la longitud de la cámara de molienda en la dirección axial del rotor. Además, la relación del material procesado, es decir (metal + nanopartículas) l bolas en peso es de, preferentemente, 1:7 y 1:13.

Aunque moler con una energía cinética elevada es ventajoso con respecto al aumento de la densidad de dislocaciones en los cristalitos metálicos, en la práctica las energías cinéticas elevadas dan lugar a dos problemas graves. El primer problema es que, debido a su ductilidad, muchos metales tenderán a adherirse a las bolas, a las paredes de la cámara o al elemento giratorio y, por lo tanto, no serán procesados adicionalmente. Esto es especialmente cierto para metales ligeros tales como Al. Por consiguiente, la parte del material que no es procesada completamente no tendrá la calidad deseada del compuesto nanoestabilizado de CNT-metal, y la calidad de los productos formados a partir del mismo puede ser localmente deficiente, lo que puede dar lugar a una rotura o un fallo del artículo acabado. En consecuencia, es de gran importancia que se procese completamente y uniformemente todo el material.

45 El segundo problema encontrado cuando se procesa con energías cinéticas elevadas es que el CNT puede ser desgastado o destruido hasta un punto en el que ya no se produzca un efecto de entrelazado con los cristalitos metálicos, es decir, la nanoestabilización.

Para superar estos problemas, en una realización preferente de la invención, el procesamiento del metal y de los CNT comprende una primera y una segunda etapa, en la que en la primera etapa de procesamiento se procesa la mayor parte del metal, o todo él, y se añaden los CNT en la segunda etapa y se procesan simultáneamente el metal y los CNT. En consecuencia, en la primera etapa, se puede moler el metal con una energía cinética elevada hasta un tamaño de cristalito de 100 nm o menos antes de que se añadan los CNT, de forma que no se desgaste el CNT en esta etapa de molienda. En consecuencia, se lleva a cabo la primera etapa durante un tiempo adecuado para generar cristalitos metálicos que tienen un tamaño medio en un intervalo de 1 a 100 nm, que en una realización se halló que era entre 20 y 60 minutos. Entonces, se lleva a cabo la segunda etapa durante un tiempo suficiente como para causar una estabilización de la nanoestructura de los cristalitos, que normalmente solo lleva entre 5 y 30 min. Este breve tiempo de la segunda etapa es suficiente para llevar a cabo un aleado mecánico del CNT y del metal y,

de ese modo, para dispersar de forma homogénea el CNT por toda la matriz metálica, sin, pese a ello, destruir demasiados CNT.

Para evitar la adhesión del metal durante la primera etapa, se ha demostrado que es muy eficaz añadir algunos CNT ya durante la primera etapa que pueden servir luego de agente de molienda evitando la adhesión del componente metálico. Se sacrificará esta fracción del CNT, dado que será molida completamente y no tendrá ningún efecto perceptible de nanoestabilización. En consecuencia, la fracción añadida de CNT en la primera etapa será tan pequeña como sea posible siempre que evite la adhesión del constituyente metálico.

En una realización preferente adicional, durante el procesamiento, la velocidad de rotación del elemento giratorio es aumentada y reducida cíclicamente. Esta técnica se describe, por ejemplo, en el documento DE 196 35 500 y es denominada "operación cíclica". Se ha descubierto que al llevar a cabo el procesamiento con ciclos alternos de velocidades giratorias mayores y menores del elemento giratorio, se puede evitar de forma muy eficaz la adhesión del material durante el procesamiento. Se ha demostrado que la operación cíclica, que es conocida *per se*, por ejemplo, por la patente a la que se ha hecho referencia anteriormente es muy útil para la aplicación específica de un aleado mecánico de un metal y de CNT.

El procedimiento de fabricación del medio de conexión también puede comprender la fabricación de CNT en forma de polvo de CNT como una materia prima. El procedimiento puede comprender una etapa de producir el polvo de CNT mediante deposición de vapor de carbono catalítico utilizando uno o más de un grupo constituido por acetileno, metano, etano, etileno, butano, buteno, butadieno, y benceno como un donador de carbono. Preferentemente, el catalizador comprende dos o más elementos de un grupo que consiste en Fe, Co, Mn, Mo y Ni. Se ha descubierto que, con estos catalizadores, se pueden formar CNT con una producción elevada, permitiendo una producción en una escala industrial. Preferentemente, la etapa de producir el polvo de CNT comprende una etapa de descomposición catalítica de hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> desde 500°C hasta 1000°C utilizando un catalizador que comprende Mn y Co en una relación molar en un intervalo de 2:3 hasta 3:2. Con esta elección de catalizador, de temperatura y de donador de carbono, se pueden producir CNT con una producción elevada y, en particular, con forma de grandes aglomerados y con la morfología preferente de múltiples espirales.

Las mismas ventajas explicadas con respecto a las piezas de motor anteriormente también con aplicables para ruedas de engranaje fabricadas de los mismos tipos de materiales como se ha descrito anteriormente con referencia a las piezas de motor.

## Breve descripción de las figuras

5

La Fig. 1	es un diagrama esquemático que ilustra el sistema de producción de CNT de alta calidad.
La Fig. 2	es un dibujo que muestra de forma esquemática la generación de aglomerados de CNT a partir de partículas catalizadora primarias aglomeradas.
La Fig. 3	es una imagen SEM de un aglomerado de CNT.
La Fig. 4	es una vista en detalle del aglomerado de CNT de la Fig. 3 que muestra CNT con mucha dislocación confusa.
La Fig. 5	es un gráfico que muestra la distribución de tamaños de aglomerados de CNT obtenidos con un sistema de producción mostrado en la Fig. 1.
La Fig. 6a	es una imagen SEM de aglomerados de CNT antes de su funcionalización.
La Fig. 6b	es una imagen SEM de los mismos aglomerados de CNT después de su funcionalización.
La Fig. 7	es un diagrama esquemático que muestra un sistema para una pulverización de aleaciones líquidas en una atmósfera inerte.
Las Figuras 8a y 8b	muestran vistas laterales y extremas en corte, respectivamente, de un molino de bolas diseñado para una molienda de alta energía.
La Fig. 9	es un esquema conceptual que muestra el mecanismo de aleado mecánico mediante molienda de alta energía.
La Fig. 10	es un esquema que muestra la frecuencia de giro del rotor HEM con respecto al tiempo en un modo de operación cíclica.
La Fig. 11a	muestra la nanoestructura de un compuesto de la invención en una sección a través de una partícula de material compuesto.
La Fig. 11b	muestra, en comparación con la Fig. 11a, una vista en corte transversal similar para el

material compuesto como se conoce por los documentos WO 2008/052642 Al y WO 2009/010297 Al.

La Fig. 12 muestra una imagen SEM del material compuesto según una realización de la invención en

la que los CNT están embebidos en cristalitos metálicos.

La Fig. 13 muestra un diagrama esquemático de una conexión entre materiales entre las piezas de

motor según una realización de la invención.

## Descripción de una realización preferente

Para los fines de promover una comprensión de los principios de la invención, se hará ahora referencia a la realización preferente ilustrada en los dibujos y se utilizará lenguaje específico para describir la misma. No obstante, se comprenderá que no se pretende de ese modo ninguna limitación del alcance de la invención, contemplándose tales alteraciones y modificaciones adicionales en el motor o en las piezas de motor ilustrados, en el procedimiento y el uso y en tales aplicaciones adicionales de los principios de la invención como se ilustra en la misma como se le ocurrirá normalmente ahora o en el futuro a un experto en la técnica a la que se refiere la invención.

A continuación, se resumirá una estrategia de procesamiento para fabricar piezas de motor según una realización de la invención. Para esto, se explicará un procedimiento para producir materiales constituyentes y para producir un material compuesto a partir de los materiales constituyentes. Además, se explicarán distintas formas de compactar el material compuesto, tal como para formar un motor o piezas de motor o una preforma para las mismas.

En una realización preferente, la estrategia de procesamiento comprende las siguientes etapas:

- 1.) producción de CNT de alta calidad,
- 2.) funcionalización de los CNT,

10

15

20

25

30

35

- 3.) pulverización de metal o aleaciones líquidos en una atmósfera inerte,
  - 4.) molienda de polvos metálicos de alta energía,
  - 5.) dispersión mecánica de CNT en el metal mediante aleado mecánico.
  - 6.) compactación de polvos de material compuesto metal-CNT para formar piezas de motor o preformas de los mismos, y
- 7.) procesamiento adicional de piezas de motor o preformas.

A continuación se describen con detalle realizaciones preferentes de las anteriores etapas.

## 1. Producción de CNT de alta calidad

En la Fig. 1, se muestra un sistema 10 para producir CNT de alta calidad mediante CVD catalítica en un reactor 12 de lecho fluidizado. El reactor 12 es calentado mediante un medio 14 de calentamiento. El reactor 12 tiene una entrada menor 16 para introducir gases inertes y gases reactantes, una abertura superior 18 de descarga para descargar nitrógeno, gas inerte y subproductos del reactor 12, una entrada 20 de catalizador para introducir un catalizador y una abertura 22 de descarga de CNT para descargar CNT formados en el reactor 12.

En una realización preferente, los CNT del tipo de múltiples espirales son producidos mediante un procedimiento como se conoce por el documento DE 10 2007 044 031 Al, que ha sido publicado después de la fecha de prioridad de la presente solicitud y se incluye por la presente todo el contenido del cual en la presente solicitud por referencia.

En primer lugar, se introduce nitrógeno como un gas inerte en la entrada inferior 16 mientras se calienta el reactor 12 mediante un medio 14 de calentamiento hasta una temperatura de 650°C.

A continuación, se introduce un catalizador a través de la entrada 20 de catalizador. En el presente documento, el catalizador es preferentemente un catalizador de metal de transición con base en Co y Mn, en el que la relación molar mutua de Co y Mn está entre 2:3 y 3:2.

A continuación, se introduce un gas reactivo en la entrada inferior 16, que comprende un gas de hidrocarburo como un donador de carbono y un gas inerte. En el presente documento, el gas de hidrocarburo comprende, preferentemente, hidrocarburos  $C_1$ - $C_2$ . La relación de reactivo y de gas inerte puede ser de aproximadamente 9:1.

El carbono depositado en forma de CNT es descargado en la abertura 22 de descarga de CNT.

Normalmente, se muele el material catalizador hasta un tamaño desde 30 hasta 100 μm. Como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2, un número de partículas catalíticas primarias pueden aglomerarse y se deposita carbono mediante CVD sobre las superficies de la partículas catalíticas, de forma que se desarrolla CNT. Según un procedimiento preferente de producción de la invención, los CNT forman aglomerados de fibras largas de dislocación confusa tras el desarrollo, como se muestra esquemáticamente en la mitad derecha de la Fig. 2. Al menos parte del catalizador permanecerá en el aglomerado de CNT. Sin embargo, debido al desarrollo muy rápido y

eficaz del CNT, el contenido catalizador en los aglomerados será despreciable, dado que el contenido de carbono de los aglomerados puede ser superior finalmente al 95%, en algunas realizaciones incluso superior al 99%.

En la Fig. 3, se muestra una imagen SEM de un aglomerado de CNT formado de esta manera. El aglomerado es muy grande por "nanoestándares", que tiene un diámetro superior a 1 mm. La Fig. 4 muestra una imagen ampliada del aglomerado de CNT, en la que se puede ver una multitud de CNT con mucha dislocación confusa con una gran relación de longitud con respecto al diámetro. Como puede verse en la Fig. 4, los CNT tienen una forma "curvada" o "retorcida", dado que cada CNT solo tiene secciones rectas comparativamente cortas con dobleces y curvas numerosos entre las mismas. Se cree que este rizado o retorcimiento está relacionado con la estructura característica de los CNT, que es denominada "estructura de múltiples espirales" en el presente documento. La estructura de múltiples espirales es una estructura que comprende una o más capas enrolladas de grafito, en la que cada capa de grafito consiste en dos o más capas de grafeno en superposición mutua. Esta estructura fue documentada por primera vez en el documento DE 10 2007 044 031 Al publicado después de la fecha de prioridad de la presente solicitud.

La siguiente Tabla 1 resume las propiedades características de CNT de múltiples espirales de alta pureza que han sido producidos con el sistema de la Fig. 1.

Tabla 1

Propiedades	Valor	Unidad	Procedimiento
Pureza de C	>95	% en peso	calcinación
Carbono amorfo libre	-	% en peso	TEM
Diámetro medio externo	~13	nm	TEM
Diámetro medio interno	~4	nm	TEM
Longitud	1 -> 10	μm	SEM
Densidad volumétrica aparente	130 - 150	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 60

Se hace notar que los CNT tienen una pureza de C considerablemente alta, superior al 95% en peso. Además, el diámetro externo medio solo es de 13 nm en una longitud desde 1 hasta 10 µm, es decir, los CNT tienen una relación entre dimensiones muy elevada. Una propiedad adicional notable es que la densidad volumétrica aparente elevada se encuentra en un intervalo de 130 a 150 kg/m³. Esta densidad volumétrica aparente elevada facilita mucho la manipulación del polvo de aglomerado de CNT, y permite un vertido sencillo y un almacenamiento eficaz del mismo. Esto es de gran importancia cuando se trata de la aplicación del material compuesto para la fabricación del medio de conexión en una escala industrial.

Los aglomerados de CNT con las propiedades de la Tabla 1 pueden ser producidos rápidamente y eficazmente con un rendimiento elevado. Incluso hoy, el solicitante ya tiene la capacidad para producir 60 toneladas de este tipo de aglomerados de CNT por año.

La Tabla 2 resume las mismas propiedades para un aglomerado de CNT de pureza muy elevada que también puede ser producido por el solicitante, aunque con una menor capacidad.

30 Tabla 2

5

10

15

Propiedades	Valor	Unidad	Procedimiento
Pureza de C	>99	% en peso	calcinación
Carbono amorfo libre	-	% en peso	TEM
Diámetro medio externo	~13	nm	TEM
Diámetro medio interno	~4	nm	TEM
Longitud	1 -> 10	μm	SEM
Densidad volumétrica aparente	140 - 230	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 60

La Fig. 5 muestra un gráfico de la distribución de tamaños de partícula de los aglomerados de CNT. La abscisa representa el tamaño de partícula en µm, mientras que la ordenada representa el contenido volumétrico acumulativo. Como puede verse en el gráfico en la Fig. 5, casi todos los aglomerados de CNT tienen un tamaño superior a 100 µm. Esto significa que prácticamente todos los aglomerados de CNT pueden ser filtrados mediante filtros estándar. Estos aglomerados de CNT tienen una polvorosidad reducida respirable según EN 15051-B. Por lo tanto, los aglomerados de CNT extraordinariamente grandes utilizados en la realización preferente de la invención permiten una manipulación segura y sencilla del CNT, que de nuevo es de máxima importancia cuando se trata de transferir la tecnología del laboratorio a escala industrial. Además, debido al gran tamaño del aglomerado de CNT, el polvo de CNT tiene una buena fluidibilidad, lo que también facilita mucho la manipulación. Por lo tanto, los aglomerados de CNT permiten combinar propiedades macroscópicas de manipulación con características nanoscópicas del material.

#### 2. Funcionalización del CNT

5

10

15

20

25

30

40

45

50

55

En una realización preferente, los CNT son funcionalizados antes de llevar a cabo el aleado mecánico. El fin de la funcionalización es tratar los CNT de forma que se aumenta la nanoestabilización de los cristalitos metálicos en el material compuesto. En la realización preferente, se consigue esta funcionalización al erosionar la superficie de al menos algunos de los CNT.

En el presente documento, se somete a los aglomerados de CNT como se muestra en la Fig. 6a a una presión elevada de 9,8 MPa. Tras ejercer esta presión, como se muestra en la Fig. 6b, se conserva la estructura de aglomerado como tal, es decir, los CNT funcionalizados siguen estando presentes en forma de aglomerados que conservan las ventajas mencionadas anteriormente con respecto a la polvorosidad reducida respirable y a la manipulación más sencilla. Además, se descubre que aunque los CNT conserven la misma estructura interna, la o las capas más externas revientan o se rompen, desarrollando de ese modo una superficie áspera, como se muestra en la Fig. 6c. Con la superficie áspera, se aumenta el efecto de entrelazado entre CNT y cristalitos, lo que a su vez aumenta el efecto de nanoestabilización.

## 3. Generación de polvo metálico mediante pulverización

En la Fig. 7, se muestra un sistema 24 para generar un polvo metálico mediante pulverización. El sistema 24 comprende un recipiente con un medio de calentamiento en el que se funde un metal o una aleación metálica que van a ser utilizados como constituyente del material compuesto. El metal o aleación líquido es vertido en una cámara 30 e impulsado por gas argón impulsor, representado por una flecha 32 a través del conjunto 34 de boquilla, al interior de una cámara 36 que contiene un gas inerte. En la cámara 36, la pulverización metálica líquida que sale del conjunto 34 de boquilla es apagada por un gas argón 38 de apagado, de forma que se solidifican rápidamente las gotitas de metal y forman un polvo metálico 40 que se acumula sobre el suelo de la cámara 36. Este polvo forma el metal constituyente del material compuesto utilizado para fabricar el medio de conexión según una realización de la invención.

## 35 4. Molienda de polvos metálicos de alta energía y dispersión mecánica de CNT en metal

Para formar el material compuesto a partir del CNT producido como se ha descrito en la sección 1 y funcionalizado como se ha descrito en la sección 2 y a partir del polvo metálico producido como se ha descrito en la sección 3, los CNT necesitan ser dispersos en el metal. En la realización preferente, esto se consigue mediante un aleado mecánico llevado a cabo en un molino 42 de alta energía, que se muestra en una vista lateral en corte transversal en la Fig. 8a y en una vista extrema en corte transversal en la Fig. 8b. El molino 42 de alta energía comprende una cámara 44 de molienda en la que un elemento giratorio 46 que tiene un número de brazos giratorios 48 está dispuesto de forma que el eje giratorio se extienda horizontalmente. Aunque no se muestra esto en la vista esquemática de la Fig. 8, el elemento giratorio 46 está conectado a un medio de accionamiento, de forma que sea accionado a una velocidad giratoria, de forma que las puntas que se encuentran hacia fuera de forma radial de cada brazo 48 adquiera una velocidad de al menos 8,0 m/s, preferentemente superior a 11,0 m/s con respecto a la cámara 44 de molienda, que permanece estacionaria ella misma. Aunque no se muestra en la Fig. 8, se proporciona una multitud de bolas en la cámara 44 de molienda como miembros de molienda. En la Fig. 9 se muestra una vista en detalle de dos bolas 50, que se describirán con más detalle a continuación. En el presente ejemplo, las bolas están fabricados de acero y tienen un diámetro de 5,1 mm. De forma alternativa, las bolas 50 podrían estar fabricadas de ZiO<sub>2</sub> o dicho ZiO<sub>2</sub> estabilizado con itria.

Se escoge el grado de carga de las bolas en el interior del molino 42 de alta energía de forma que el volumen ocupado por las bolas se corresponda con el volumen de la cámara 44 de molienda que se encuentra fuera del volumen cilíndrico que puede ser alcanzado por los brazos giratorios 48. En otras palabras, el volumen  $V_b$  ocupado por las bolas se corresponde con  $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l$ , en la que  $V_c$  es el volumen de la cámara 44 de molienda,  $r_R$  es el radio de los brazos giratorios 48 y r es la longitud de la cámara 44 de molienda en la dirección axial. En los documentos DE 196 35 500, DE 43 07 083 y DE 195 04 540 Al se dan a conocer molinos similares de bolas de alta energía.

Se explica el principio de aleado mecánico con referencia a la Fig. 9. El aleado mecánico es un procedimiento en el que se tratan las partículas 52 de polvo mediante una deformación, una fractura y una soldadura reiteradas mediante colisiones muy enérgicas de las bolas 50 de molienda. En el curso del aleado mecánico, los aglomerados de CNT son deconstruidos y las partículas de polvo metálico son fragmentadas, y mediante este procedimiento, se dispersan CNT individuales en la matriz metálica. Dado que la energía cinética de las bolas depende cuadráticamente de la velocidad, un objeto primario es acelerar las bolas hasta velocidades muy elevadas de 10 m/s o más. Los inventores han analizado la cinética de las bolas utilizando topografía cinemática estroboscópica de alta velocidad y podría confirmar que la máxima velocidad relativa de las bolas se corresponde aproximadamente con la máxima velocidad de las puntas de los brazos giratorios 48.

10 Aunque en todos los tipos de molinos de bolas los medios procesados son sometidos a fuerzas de colisión, a fuerzas de corte y a fuerzas de rozamiento, a mayores energías cinéticas aumenta la cantidad relativa de energía transferida por colisión. En el marco de la presente invención, es preferente que, a partir del trabajo mecánico total aplicado a los medios procesados, la contribución relativa de colisiones sea tan alta como sea posible. Por esta razón, el molino 42 de bolas de alta energía mostrado en la Fig. 8 es ventajoso con respecto a molinos de bolas de 15 tambor, molinos planetarios de bolas o moledoras normales dado que la energía cinética de las bolas que puede ser alcanzada es superior. Por ejemplo, en un molino planetario de bolas o en una moledora, la máxima velocidad relativa de las bolas es normalmente de 5 m/s o menor. En un molino de bolas de tambor, en el que las bolas son puestas en movimiento mediante la rotación de la cámara de molienda, la máxima velocidad de las bolas dependerá tanto de la velocidad giratoria como del tamaño de la cámara de molienda. A velocidades giratorias bajas, las bolas 20 son movidas en el denominado "modo de cascada", en el que dominan las fuerzas de rozamiento y de corte. A frecuencias giratorias más elevadas, el movimiento de las bolas entra en el denominado "modo de catarata", en el que las bolas son aceleradas debido a la gravedad en un modo de caída libre, y en consecuencia, la máxima velocidad dependerá del diámetro del molino de bolas. Sin embargo, incluso para los molinos de bolas de tambor más grandes disponibles, la máxima velocidad apenas superará 7 m/s. En consecuencia, son preferentes el diseño 25 HEM con una cámara estacionaria 44 de molienda y un elemento giratorio accionado 46, como se muestra en la Fig.

Cuando se procesa el polvo metálico con energías cinéticas elevadas, esto tiene dos efectos que están conectados con el refuerzo del material compuesto. El primer efecto es una reducción del tamaño del cristalito. Según la ecuación de Hall-Petch, la carga iniciadora de la fluencia  $\sigma_y$  aumenta de forma inversamente proporcional a la raíz

cuadrada del diámetro d de cristalito, es decir  $\sigma_y = \sigma_o + \frac{K_y}{\sqrt{d}}$ , en la que Ky es una constante del material y ( $\sigma_o$  es

la carga iniciadora de la fluencia del cristal perfecto, o en otras palabras, la resistencia del cristal perfecto al movimiento de dislocación). En consecuencia, al reducir el tamaño del cristalito, se puede aumentar la resistencia del material.

El segundo efecto sobre el metal debido a la colisión de alta energía es un efecto de trabajo de endurecimiento debido a un aumento en la densidad de dislocaciones en los cristalitos. Las dislocaciones se acumulan, interactúan entre sí y sirven de puntos de inmovilización u obstáculos que dificultan significativamente su movimiento. Esto da lugar de nuevo a un aumento en la carga de fluencia  $\sigma_V$  del material y a una reducción subsiguiente de la ductilidad.

Matemáticamente, la correlación entre carga de fluencia  $\sigma_y$  y densidad de dislocaciones p puede ser expresada como sigue:  $\sigma_y = G \cdot \alpha \cdot b \cdot \sqrt{\rho}$ ,

40 en la que G es el módulo de rigidez, b es el vector de Burger y  $\alpha$  es una constante específica del material.

35

45

Sin embargo, muchos metales, en particular metales ligeros tales como aluminio tienen una ductilidad bastante elevada que hace que el procesamiento mediante molienda de alta energía sea difícil. Debido a la ductilidad elevada, el metal puede tender a adherirse a la pared interior de la cámara 44 de molienda o al elemento giratorio 46 y, de ese modo, puede no ser molido por completo. Tal adhesión puede ser impedida al utilizar ayudas de molienda tales como ácidos esteárico o similares. En el documento WO 2009/010297 de los mismos inventores, se explicó que el propio CNT puede actuar como un agente de molienda que evita la adhesión del polvo metálico. Sin embargo, cuando el polvo metálico y el CNT son molidos simultáneamente con suficiente energía y durante un tiempo suficiente de forma que se reduzca el tamaño del cristalito metálico hasta 100 nm o menos, el CNT tenderá a ser dañado hasta un grado en el que se vea muy comprometida la nanoestabilización prevista.

Según una realización preferente, se lleva a cabo para ello la molienda de alta energía en dos etapas. En una primera etapa, se procesan el polvo metálico y únicamente una fracción del polvo de CNT. Esta primera etapa se lleva a cabo durante un tiempo adecuado para generar cristalitos metálicos que tienen un tamaño medio inferior a 200 nm, preferentemente inferior a 100 nm, típicamente durante entre 20 y 60 min. En esta primera etapa, se añade una cantidad mínima de CNT que permitirá evitar la adhesión del metal. Se sacrifica este CNT como agente de molienda, es decir, no tendrá un efecto significativo de nanoestabilización en el material compuesto final.

En una segunda etapa, se añade el CNT restante y se lleva a cabo el aleado mecánico de los CNT y del metal. En esta etapa, los aglomerados microscópicos mostrados en las Figuras 3 y 6b necesitan ser descompuestos en CNT individuales que son dispersos en la matriz metálica mediante aleado mecánico. En experimentos, se ha confirmado que de hecho es posible deconstruir fácilmente la aleación de CNT mediante molienda de alta energía, que sería difícil conseguir en procedimientos alternativos de dispersión. Además, se ha observado que la integridad de los CNT añadidos durante la segunda etapa en la matriz metálica es muy buena, permitiendo de esta manera el efecto de nanoestabilización. En lo que respecta a la integridad de los CNT sin dislocación confusa en la matriz metálica, se cree que el uso de aglomerados de mayor tamaño es incluso ventajoso, dado que los CNT en los aglomerados están protegidos hasta cierto punto por los CNT exteriores.

Además, en la primera etapa la velocidad giratoria del elemento giratorio 46 es aumentada y reducida de forma cíclica, preferentemente, como se muestra en el cronograma de la Fig. 10. Como puede verse en la Fig. 10, la velocidad de rotación está controlada en ciclos alternos, concretamente un ciclo de alta velocidad a 1.500 rpm durante un tiempo de 4 min y un ciclo de baja velocidad a 800 rpm durante una duración de un minuto. Se ha descubierto que esta modulación cíclica de velocidad de rotación impide la adhesión. Ya se ha descrito tal operación cíclica en el documento DE 196 35 500 y ha sido aplicada con éxito en el marco de la presente invención.

Mediante el procedimiento descrito anteriormente, se puede obtener un polvo de material compuesto en el que los cristalitos metálicos que tienen una densidad elevada de dislocaciones y un tamaño medio inferior a 200 nm, preferentemente inferior a 100 nm son separados al menos parcialmente y microestabilizados mediante CNT distribuidos de forma homogénea. En la Fig. 11a, el constituyente metálico es aluminio y los CNT son del tipo de múltiples espirales obtenidos en un procedimiento como se ha descrito anteriormente en la sección 1. Como puede verse en la Fig. 11a, el material compuesto se caracteriza por una distribución isótropa de cristalitos metálicos nanoscópicos ubicados en una estructura de malla de CNT. A diferencia de esto, el material compuesto del documento WO 2008/052642 mostrado en la Fig. 11b tiene una estructura no isótropa de capas, lo que da lugar a propiedades mecánicas no isótropas.

- La Fig. 12 muestra una imagen SEM de un material compuesto que comprende aluminio con CNT disperso en el mismo. En ubicaciones indicadas con el número ① se pueden ver ejemplos de CNT que se extienden a lo largo de un límite de cristalitos. Los CNT separan entre sí cristalitos individuales y, de ese modo, eliminan de forma eficaz el crecimiento del grano de los cristalitos y estabilizan la densidad de dislocaciones. En ubicaciones marcadas con los signos ② de referencia, se pueden ver CNT que están contenidos o embebidos en un nanocristalito y sobresalen de la superficie del nanocristalito como un "pelo". Se cree que estos CNT han sido prensados en los cristalitos metálicos como agujas en el curso de la molienda de alta energía descrita anteriormente. Se cree que estos CNT embebidos o contenidos en cristalitos individuales desempeñan un papel importante en el efecto de nanoestabilización, que a su vez es responsable de las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica superiores del material compuesto y de artículos compactados formados de ese modo.
- En la realización preferente, el polvo de material compuesto está sometido a un tratamiento de pasivación en un recipiente de pasivación (no mostrado). En esta pasivación, se descarga el polvo de material compuesto acabado de la cámara 42 de molienda, mientras sigue al vacío o en una atmósfera de gas inerte y es descargado al interior del recipiente de pasivación. En el recipiente de pasivación, el material compuesto es agitado lentamente, y se añade gradualmente oxígeno, de forma que se oxide lentamente el polvo de material compuesto. Cuanto más lentamente se lleva a cabo esta pasivación, menor será la captación total de oxígeno del polvo de material compuesto.

La pasivación del polvo facilita de nuevo la manipulación del polvo como una materia prima para la fabricación de artículos fabricados o semiacabados en una escala industrial.

#### 5. Compactación del polvo de material compuesto

20

45

50

55

Entonces, se utiliza el polvo de material compuesto como una materia prima para formar un medio semiacabado o acabado de conexión mediante procedimientos de pulvimetalurgia. En particular, se ha descubierto que el material en polvo de la invención puede ser procesado adicionalmente, de forma muy ventajosa, mediante prensado isostático en frío (CIP) y prensado isostático en caliente (HIP). De forma alternativa, el material compuesto puede ser procesado adicionalmente mediante trabajo en caliente, molienda de polvo o extrusión de polvo a temperaturas elevadas cercanas a la temperatura de fusión de algunas de las fases del metal. Se ha observado que debido al efecto de nanoestabilización del CNT, se aumenta la viscosidad del material compuesto incluso a temperaturas elevadas, de forma que el material compuesto puede ser procesado mediante extrusión de polvo o prensado del flujo. Además, el polvo puede ser procesado directamente mediante laminación continua de polvo.

Es una ventaja sorprendente del material compuesto de la invención que se puedan mantener las propiedades mecánicas beneficiosas de las partículas de polvo en el artículo compactado acabado o semiacabado. Por ejemplo, cuando se utilizó CNT de múltiples espirales y A15xxx, al emplear un procedimiento de aleado mecánico como se ha descrito anteriormente en la sección 4, se obtuvo un material compuesto que tiene una dureza Vickers superior a 390 HV. Sorprendentemente, incluso después de compactar el material en polvo, la dureza Vickers sigue siendo superior al 80% de este valor. En otras palabras, debido a la nanoestructura de estabilización, la dureza de las

partículas individuales de polvo de material compuesto puede ser transferida en gran medida al artículo compactado. Antes de la presente invención, no era posible tal dureza en el artículo compactado.

#### 6. Motor

10

15

20

25

La Fig. 13 muestra, de forma esquemática, una pieza de un motor de combustión que comprende una primera pieza 54, una segunda pieza 56 y un medio 58 de conexión que conecta las piezas primera y segunda. En el presente documento, la primera pieza 54 es una porción de un bloque del motor y la segunda pieza 56 es una parte de una culata de cilindros, que están fijadas entre sí mediante el medio 58 de conexión.

En tal aplicación, el medio ideal de conexión tendría una resistencia mecánica elevada, una estabilidad térmica elevada y un peso ligero. Por desgracia, como se ha mencionado anteriormente, las aleaciones metálicas ligeras de la técnica anterior tales como aleaciones de Al de resistencia elevada tendrían un peso pequeño y una resistencia mecánica elevada, pero no proporcionan una estabilidad térmica. Además, la fabricación del medio de conexión a partir de tales aleaciones de aluminio de resistencia elevada es difícil y costosa por las razones dadas anteriormente. Además, aunque se descubra una aleación metálica adecuada que tenga las propiedades mecánicas deseadas, existe un problema adicional de que los potenciales electroquímicos entre el medio de conexión y cada una de las piezas primera y segunda serían distintos, lo que daría lugar a una corrosión galvánica en presencia de un electrolito adecuado.

Sin embargo, en la conexión 52 entre materiales de la Fig. 13, se utiliza un medio 58 de conexión según una realización de la invención, que permite controlar las propiedades mecánicas del medio 58 de conexión por medio del contenido de nanopartículas, en particular CNT, en vez de por medio de la pieza metálica utilizada. En consecuencia, la conexión 52 entre materiales puede ser fabricada utilizando los mismos componentes metálicos en cada una de las piezas primera y segunda 54, 56 y el medio 58 de conexión, cuando se proporcionan las propiedades mecánicas deseadas del medio 58 de conexión por medio del contenido de nanopartículas con base en el anterior efecto de nanoestabilización, de forma que no exista ninguna diferencia potencial galvánico entre las piezas 54, 56 y el medio 58 de conexión. De esta forma, la corrosión galvánica puede ser evitada de forma fiable sin poner en peligro las propiedades mecánicas del medio 58 de conexión.

En la práctica, no es necesario que todos los componentes metálicos implicados en la conexión 52 entre materiales sean idénticos, siempre que la diferencia en los potenciales electroquímicos sea lo suficientemente baja, de forma que se evite una corrosión galvánica durante el uso previsto. En muchos casos, se puede evitar la corrosión galvánica si la diferencia en potencial químico es menor de 50 mV, preferentemente 25 mV.

Para proporcionar una hermeticidad del motor, el bloque 54 del motor y la culata 56 de cilindros necesitan estar fijados con una fuerza de fijación elevada, lo que significa que el medio 58 de conexión, es decir, un tornillo, está fijado con un par elevado, lo que da lugar de esta manera a un esfuerzo de adherencia elevado entre la rosca del tornillo 58 y las piezas 54, 56 de motor. Si se utilizasen el metal ligero o las aleaciones metálicas ligeras normales basados en Al o Mg para el bloque 54 del motor y la culata 56 de cilindros, el material tendería a experimentar fluencia si el motor 52 se calienta bajo su operación. Como resultado de la fluencia, se relajará el esfuerzo de adherencia, y se reducirá irreversiblemente la fuerza de fijación entre la culata 56 de cilindros y el bloque 54 del motor. Aunque en general el proceso de fluencia avanzará lentamente, la fuerza de fijación puede reducirse significativamente durante la vida útil del motor y, por consiguiente, la hermeticidad del motor 52 se verá puesta en peligro, lo que da lugar de esta manera a una eficacia reducida del motor 52.

Mediante el uso de las piezas 54, 56 de motor de la presente invención reforzadas con nanopartículas, se puede aumentar mucho la estabilidad térmica debido al efecto descrito anteriormente de nanoestabilización. En consecuencia, se puede evitar la fluencia del material y se puede evitar el problema mencionado anteriormente. Aunque en la realización preferente el tornillo 58 también estaría fabricado de un metal ligero nanoestabilizado, se debe hacer notar que ya se podría solucionar el problema de fluencia bajo esfuerzo de adherencia cuando se conectan las piezas nanoestabilizadas 54, 56 de motor con un tornillo normal de acero de alta resistencia.

Se debe hacer notar, además, que la fluencia en conexiones entre materiales es únicamente un problema encontrado con una falta de estabilidad térmica de metales ligeros en motores, y también se debe hacer notar que el uso del metal reforzado con nanopartículas en motores o en piezas de motor tiene ventajas adicionales relacionadas con la propiedad mecánica superior, especialmente con respecto a la resistencia y al módulo de Young.

Aunque se muestra y se especifica con detalle una realización ejemplar preferente en los dibujos y en la anterior memoria, estos deberían ser vistos únicamente como ejemplares y no como limitantes de la invención. Se debe hacer notar en este sentido que solo se muestra y se especifica la realización ejemplar preferente, y se deberían proteger todas las variaciones y modificaciones que se encuentren en la actualidad o en el futuro dentro del alcance de protección de las reivindicaciones adjuntas.

# ES 2 399 335 T3

# Signos de referencia

10	aparato de CVD catalítica
12	reactor de lecho fluidizado
14	medio de calentamiento
16	entrada inferior
18	abertura superior de descarga
20	entrada de catalizador
22	abertura de descarga
24	sistema para generar un polvo metálico mediante pulverización
26	recipiente
28	medio de calentamiento
30	cámara
32	gas argón impulsor
34	conjunto de boquilla
36	cámara
38	gas argón de apagado
40	polvo metálico
42	molino de alta energía
44	cámara de molienda
46	elemento giratorio
48	brazo del elemento giratorio 46
50	bola de molienda
52	conexión entre materiales
54	bloque del motor
56	culata de cilindros

### **REIVINDICACIONES**

1. Un motor (52), en particular un motor de combustión o una unidad de empuje de un motor de chorro, o una pieza (54, 56) de motor, en forma de uno de una culata (56) de cilindros, un bloque (54) del motor, un cárter o una pieza móvil de dicho motor, fabricado de metal, y en particular Al o Mg, o una aleación que comprende uno o más de los mismos, caracterizado porque el motor o la pieza de motor están fabricados de un material compuesto de dicho metal reforzado con nanopartículas, en particular CNT, en el que el metal reforzado tiene una microestructura que comprende cristalitos metálicos separados, al menos parcialmente, por dichas nanopartículas.

5

20

40

- 2. El motor o la pieza de motor de la reivindicación 1, en el que el compuesto comprende cristalitos metálicos que tienen un tamaño en un intervalo desde 1 nm hasta 10 nm, preferentemente desde 10 nm hasta 100 nm, o en un intervalo de más de 100 nm y hasta 200 nm.
  - 3. El motor o la pieza de motor de una de las anteriores reivindicaciones, en el que también hay contenidas nanopartículas en al menos algunos de los cristalitos.
- **4.** El motor o la pieza de motor de una de las anteriores reivindicaciones, en el que el contenido de CNT del material compuesto en peso se encuentra en el intervalo desde 0,5 hasta 10,0%, preferentemente desde 2,0 hasta 9,0%, y lo más preferentemente desde 3,0 hasta 6,0%.
  - 5. El motor o la pieza de motor de una de las anteriores reivindicaciones, en el que las nanopartículas están formadas de CNT, al menos una fracción de los cuales tienen una estructura espiral que comprende una o más capas enrolladas de grafito, constituida cada capa de grafito por dos o más capas de grafeno en superposición mutua.
  - **6.** El motor o la pieza de motor de una de las anteriores reivindicaciones, en el que al menos una fracción de las nanopartículas está funcionalizada, en particular erosionada en su superficie externa.
  - 7. El motor o la pieza de motor de una de las anteriores reivindicaciones, en el que la dureza Vickers del material compuesto supera la dureza Vickers del metal original en un 40% o más, preferentemente un 80% o más.
- 8. El motor o la pieza de motor de una de las anteriores reivindicaciones, en el que el metal está formado por una aleación de Al y la dureza Vickers del material compuesto es superior a 250 HV, preferentemente superior a 300 HV.
- 9. Un motor (52), en particular un motor de combustión o una unidad de empuje de un motor de chorro que comprende una primera pieza (54), una segunda pieza (56) y un medio (58) de conexión que conecta las piezas primera y segunda (54, 56),
  - en el que al menos una de las piezas primera y segunda (54, 56) es una parte del motor según una de las reivindicaciones 1 a 8, y en el que el medio (58) de conexión está fabricado de un material compuesto de un metal reforzado con nanopartículas,
- en el que dicho metal o aleación metálica de dicha al menos una de dichas piezas primera y segunda (54, 56) es el mismo que el del componente metálico del medio (58) de conexión o tiene un potencial electroquímico que se desvía del del componente metálico del medio (58) de conexión en menos de 50 mV, preferentemente menos de 25 mV.
  - 10. El motor de la reivindicación 9, en el que al menos dos miembros del grupo que consiste en la primera pieza (54), la segunda pieza (56) y el medio (58) de conexión están fabricados de un material compuesto de un metal o aleación metálica reforzados con nanopartículas pero tienen distintas concentraciones de nanopartículas, en el que
    - los valores numéricos del porcentaje de nanopartículas en peso de dichos dos miembros difieren, preferentemente, al menos un 10%, más preferentemente al menos un 20% del superior de dichos valores numéricos.
- 45 **11.** Un procedimiento de fabricación de una pieza (54, 56) de motor en forma de uno de una culata (56) de cilindros, un bloque (54) del motor, un cárter o una pieza móvil de un motor, en particular una pieza de un motor de combustión o de una unidad de empuje de un motor de chorro, que comprende las siguientes etapas:
  - producir un polvo de material compuesto, comprendiendo dicho material un metal y nanopartículas, en particular nanotubos de carbono (CNT),
  - comprendiendo dichas partículas de polvo de material compuesto cristalitos metálicos separadas al menos parcialmente entre sí por dichas nanopartículas, y
    - una etapa de compactación del polvo de material compuesto en una pieza acabada (54, 56) de motor o una preforma para dicha pieza (54, 56) de motor.

- **12.** El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la etapa de compactación del polvo de material compuesto comprende prensado isostático en caliente, prensado isostático en frío, extrusión de polvo, laminación de polvo, o sinterización.
- **13.** El procedimiento de la reivindicación 11 o 12, en el que las partículas de polvo de material compuesto comprenden cristalitos metálicos ligeros que tienen un tamaño en un intervalo desde 1 nm hasta 100 nm, preferentemente desde 10 nm hasta 100 nm, o en un intervalo de más de 100 nm y hasta 200 nm.

5

30

35

- **14.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende, además, una etapa de procesamiento de un polvo metálico y dichas nanopartículas mediante un aleado mecánico, de manera que se forme dicho polvo de material compuesto.
- 10 **15.** El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el polvo metálico y las nanopartículas son procesados de forma que las nanopartículas también están contenidas en al menos algunos de los cristalitos.
  - **16.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 15, en el que dicho metal es un metal ligero, en particular Al, Mg o una aleación que incluye uno o más de los mismos.
- **17.** El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el diámetro medio de los aglomerados de CNT es entre 0,05 y 5 mm, preferentemente entre 0,1 y 2 mm y lo más preferentemente entre 0,2 y 1 mm.
  - **18.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 17, en el que la relación de longitud con respecto al diámetro de las nanopartículas, en particular CNT, es superior a 3, preferentemente superior a 10 y lo más preferentemente superior a 30.
- **19.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 18, en el que el contenido de CNT del material compuesto en peso se encuentra en un intervalo desde 0,5 hasta 10,0%, preferentemente desde 2,0 hasta 9,0% y lo más preferentemente desde 3,0 hasta 6,0%.
  - **20.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 19, en el que las nanopartículas están formadas por CNT, al menos una fracción de los cuales tiene una estructura espiral, que comprende una o más capas enrolladas de grafito en superposición mutua.
- 25 **21.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 20, que comprende una etapa de funcionalización, erosionando en particular al menos una fracción de las nanopartículas antes del aleado mecánico.
  - 22. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que las nanopartículas están formadas por CNT de múltiples paredes o de múltiples espirales y la erosión se lleva a cabo al provocar que al menos la capa más externa de al menos algunos de los CNT se rompa al someter a los CNT a una presión elevada, en particular, una presión de 5,0 MPa o superior, preferentemente 7,8 MPa o superior.
  - 23. El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 22, en el que el procesamiento se lleva a cabo de forma que se aumente y se estabilice la densidad de dislocaciones de los cristalitos por medio de las nanopartículas lo suficientemente como para aumentar la dureza Vickers media del material compuesto y/o de la pieza (54, 56) de motor formada al compactar los mismos para superar la dureza Vickers del metal original en un 40% o más, preferentemente un 80% o más.
  - 24. El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 22, en el que el procesamiento se lleva a cabo de forma que se estabilicen las dislocaciones y se elimina el crecimiento del grano lo suficientemente, de forma que la dureza Vickers de la pieza (54, 56) de motor formada al compactar el polvo de material compuesto sea mayor que la dureza Vickers del metal original, preferentemente superior al 80% de la dureza Vickers del polvo de material compuesto.
  - **25.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 24, en el que el aleado mecánico se lleva a cabo utilizando un molino (42) de bolas que comprende una cámara (44) de molienda y bolas (50) como miembros de molienda.
- **26.** El procedimiento de la reivindicación 25, en el que las bolas (50) son aceleradas hasta una velocidad de al menos 5,0 m/s, preferentemente al menos 8,0 m/s y lo más preferentemente al menos 11,0 m/s.
  - 27. El procedimiento de la reivindicación 25 o 26, en el que la cámara (44) de molienda es estacionaria y las bolas (50) son aceleradas mediante un movimiento giratorio de un elemento giratorio (46).
  - **28.** El procedimiento de la reivindicación 27, en el que un eje de dicho elemento giratorio (46) está orientado horizontalmente.
- 29. El procedimiento de una de las reivindicaciones 25 a 28, en el que dichas bolas (50) tienen un diámetro de 3 a 8 mm, preferentemente de 3 a 6 mm y/o están fabricadas de acero, ZiO<sub>2</sub> o ZiO<sub>2</sub> estabilizado con itria.

- **30.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 25 a 29, en el que el volumen  $V_b$  ocupado por las bolas (50) se corresponde con  $V_b = V_c \pi \cdot (r_R)^2 \cdot I \pm 20\%$ , en el que  $V_c$  es el volumen de la cámara (44) de molienda,  $r_R$  es el radio del elemento giratorio 46) y I es la longitud de la cámara (44) de molienda en la dirección axial del elemento giratorio (46).
- 5 **31.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 25 a 30, en el que se proporciona un gas inerte, en particular Ar, He o N<sub>2</sub> o un entorno de vacío en el interior de la cámara (44) de molienda.
  - **32.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 25 a 31, en el que la relación de (metal + nanopartículas) con respecto a las bolas en peso es entre 1:7 y 1:13.
- 33. El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 32, en el que dicho procesamiento de polvo metálico y de nanopartículas comprende una primera y una segunda etapa de procesamiento, en el que en la primera etapa de procesamiento, se procesa la mayor parte del metal, o toda él, y en la segunda etapa, se añaden las nanopartículas, en particular CNT y se procesan simultáneamente el metal y las nanopartículas.
- **34.** El procedimiento de la reivindicación 33, en el que ya se añade una fracción de las nanopartículas en la primera etapa de procesamiento para evitar la adhesión del metal.
  - **35.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 33 y 34, en el que la primera etapa se lleva a cabo durante un tiempo adecuado para generar cristalitos metálicos que tienen un tamaño medio inferior a 100 nm, y en particular durante 20 a 60 min.
- 36. El procedimiento de una de las reivindicaciones 33 a 35, en el que la segunda etapa se lleva a cabo durante un tiempo suficiente como para causar una estabilización de la microestructura de los cristalitos por medio de las nanopartículas, y en particular, durante 5 a 30 min.
  - **37.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 33 a 36, en el que la segunda etapa es más breve que la primera etapa.
- **38.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 27 a 37, en el que durante el procesamiento, se aumenta y se reduce cíclicamente la velocidad de rotación del elemento giratorio (46).

30

- 39. El procedimiento de una de las reivindicaciones 10 a 38, en el que dichas nanopartículas están formadas por CNT proporcionados en forma de un polvo de CNT, comprendiendo dicho procedimiento, además, una etapa de producir dicho polvo de CNT mediante deposición de vapor de carbono catalítico utilizando uno o más de un grupo que consiste en acetileno, metano, etano, etileno, butano, buteno, butadieno, y benceno como donador de carbono.
- **40.** El procedimiento de la reivindicación 39, en el que el catalizador comprende dos o más elementos de un grupo que consiste en Fe, Co, Mn, Mo y Ni.
- **41.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 39 y 40, en el que dicha etapa de producir el polvo de CNT comprende una etapa de descomposición catalítica de hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> a 500°C hasta 1000°C utilizando un catalizador que comprende Mn y Co en una relación molar en un intervalo de 2:3 a 3:2.
- **42.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 41, que comprende, además, una etapa de formar un polvo metálico como el constituyente metálico del material compuesto mediante pulverización de un metal o una aleación líquidos en una atmósfera inerte.
- **43.** El procedimiento de una de las reivindicaciones 11 a 42, que comprende, además, una etapa de pasivación del material compuesto acabado.
  - **44.** El procedimiento de la reivindicación 43, en el que el material compuesto está cargado en una cámara de pasivación y agitado en la misma mientras se añade gradualmente oxígeno, de forma que se oxide el material compuesto.
- 45. Una rueda de engranaje fabricada de metal, y en particular Al, Mg o Ti o una aleación que comprende uno o más de los mismos, caracterizada porque la rueda de engranaje está fabricada de un material compuesto de dicho metal reforzado con nanopartículas, en particular CNT, en la que el metal reforzado tiene una microestructura que comprende cristalitos metálicos separados al menos parcialmente por dichas nanopartículas.
- **46.** La rueda de engranaje de la reivindicación 45, en la que el compuesto es un compuesto como se define adicionalmente en una de las reivindicaciones 2 a 8.

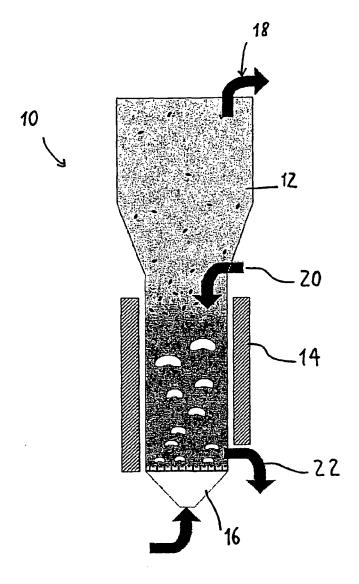
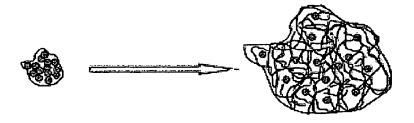


Fig. 1



Partículas catalizadoras primarias aglomeradas

Fig. 2

Aglomerado de CNT

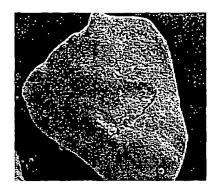


Fig. 3

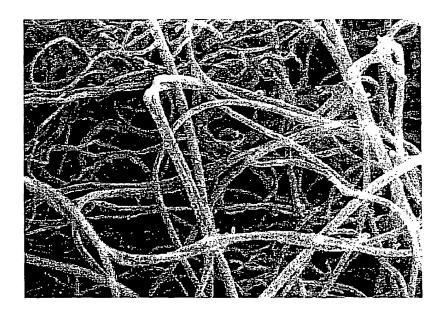


Fig. 4

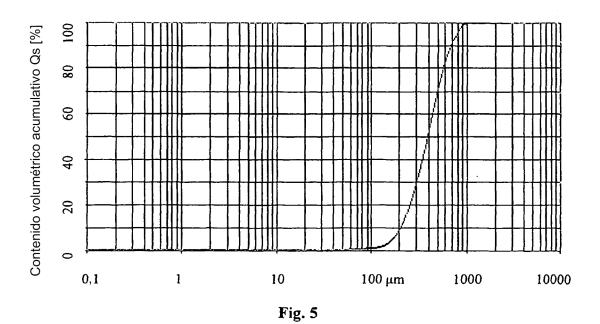






Fig. 6a Fig. 6b

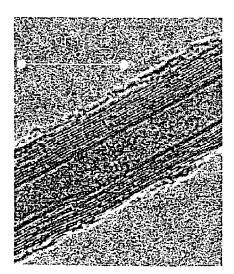


Fig. 6c

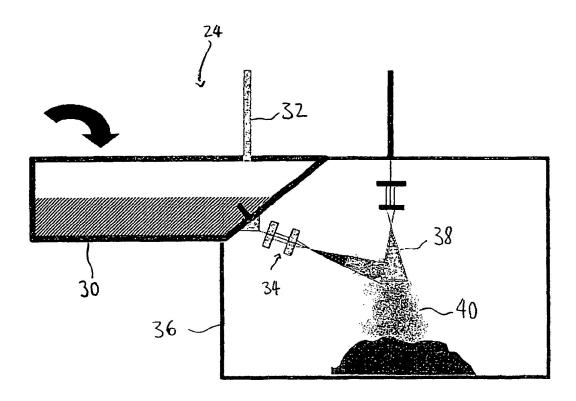
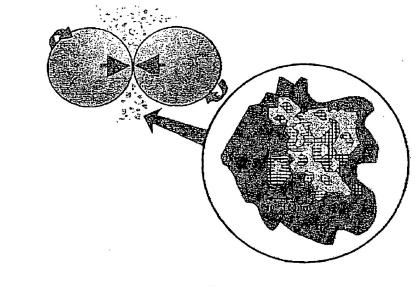


Fig. 7



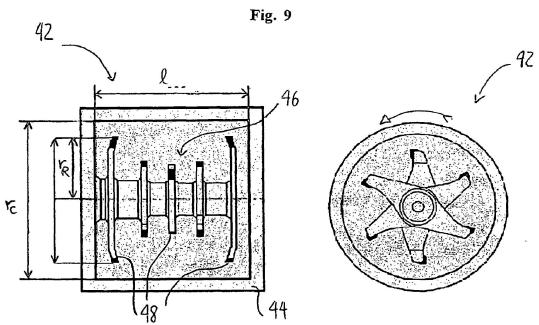


Fig. 8a

Fig. 8b

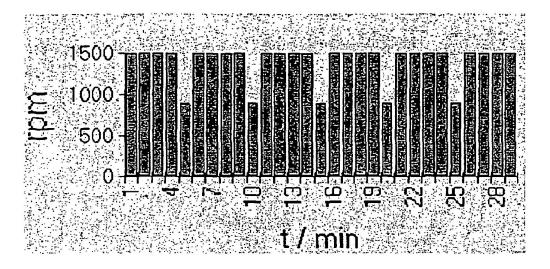


Fig. 10

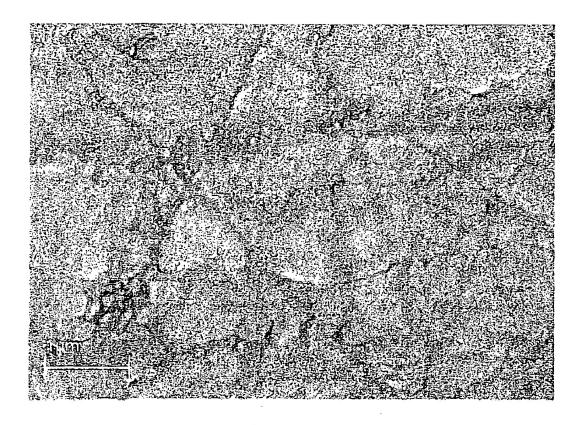


Fig. 11a

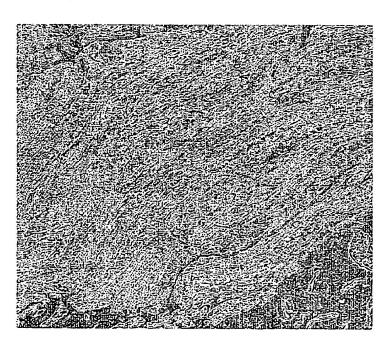
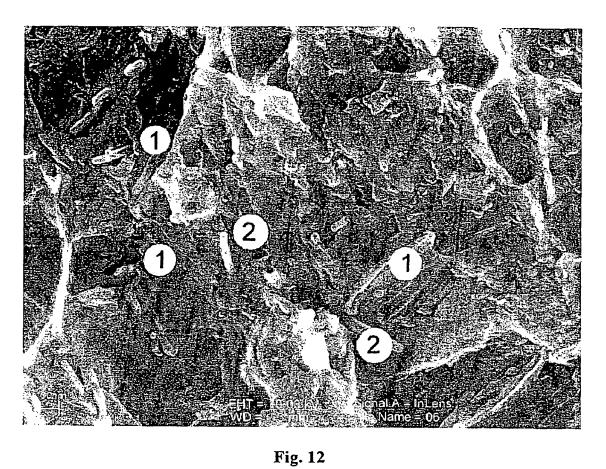


Fig. 11b



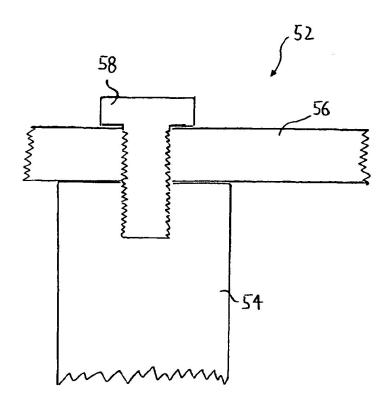


Fig. 13