



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201107489 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099104051

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl. : C21D7/13 (2006.01)

C22C21/00 (2006.01)

C22C49/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/16 德國

10 2009 009 110.6

(71)申請人：拜耳國際股份有限公司 (瑞士) BAYER INTERNATIONAL SA (CH)

瑞士

(72)發明人：亞當斯 侯斯特 ADAMS, HORST (DE)；德沃克 邁可 DVORAK, MICHAEL (DE)；羅茲 涵寧 ZOZ, HENNING (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：49 項 圖式數：13 共 53 頁

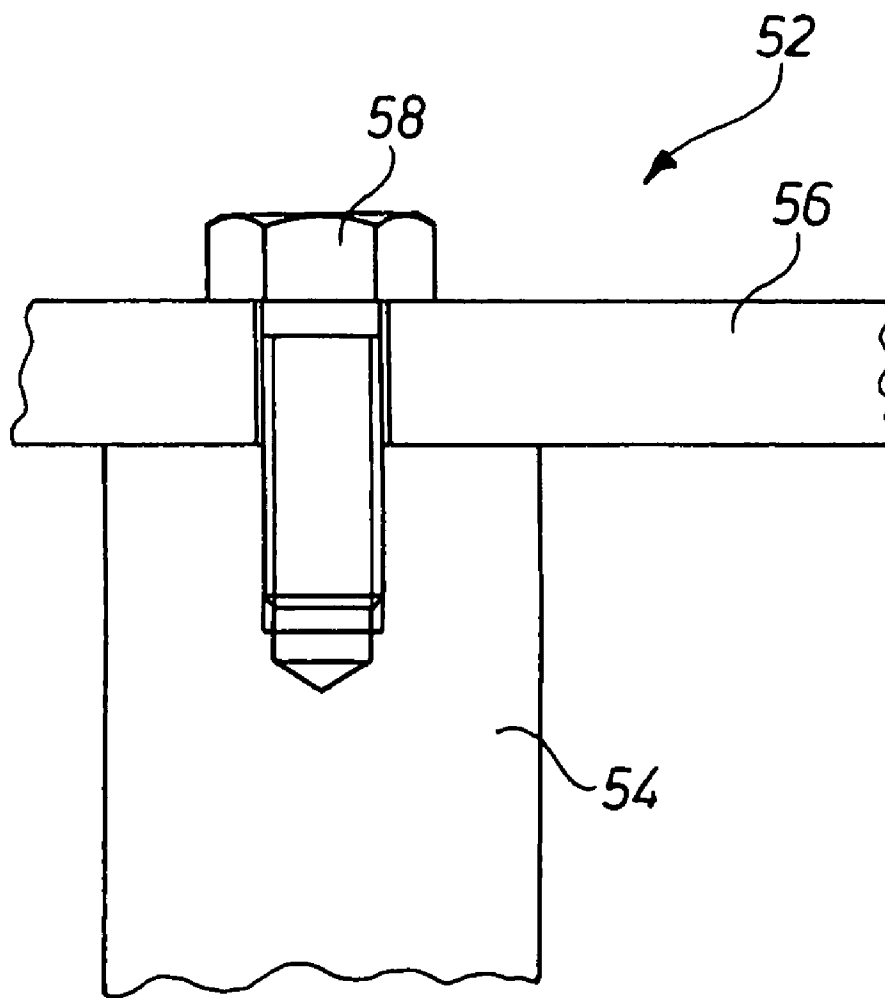
(54)名稱

一種引擎或引擎零件及其製造方法

AN ENGINE OR ENGINE PART AND A METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明揭示一種引擎 52，特別係一燃料引擎或一噴射動力單元或由金屬(特別係 Al 或 Mg 或含有其一或多者之合金)製成之引擎零件 54、56。該引擎或引擎零件係由經奈米粒子，特別係 CNT 強化之該金屬化合物材料製成，其中該強化金屬具有一微結構，該微結構包含藉該等奈米粒子至少部分分離之金屬晶體。



52：引擎

54：引擎零件；第一
零件；引擎體

56：引擎零件；第二
零件；圓筒頭

58：連接設施；螺絲



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201107489 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099104051

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl. : C21D7/13 (2006.01)

C22C21/00 (2006.01)

C22C49/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/16 德國

10 2009 009 110.6

(71)申請人：拜耳國際股份有限公司 (瑞士) BAYER INTERNATIONAL SA (CH)

瑞士

(72)發明人：亞當斯 侯斯特 ADAMS, HORST (DE)；德沃克 邁可 DVORAK, MICHAEL (DE)；羅茲 涵寧 ZOZ, HENNING (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：49 項 圖式數：13 共 53 頁

(54)名稱

一種引擎或引擎零件及其製造方法

AN ENGINE OR ENGINE PART AND A METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明揭示一種引擎 52，特別係一燃料引擎或一噴射動力單元或由金屬(特別係 Al 或 Mg 或含有其一或多者之合金)製成之引擎零件 54、56。該引擎或引擎零件係由經奈米粒子，特別係 CNT 強化之該金屬化合物材料製成，其中該強化金屬具有一微結構，該微結構包含藉該等奈米粒子至少部分分離之金屬晶體。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種引擎，特別係一燃料引擎或一噴射動力單元或其由金屬(特別係輕金屬如 Al 或 Mg 或含有該等物中之一或多者之合金)製成之零件。本發明亦關於其製造方法。

【先前技術】

燃料引擎傳統上係由鑄鐵，特別係灰口鐵製成，而且此等材料仍主要用於目前汽車引擎之製造中。然而，在持續努力減少燃料消耗量時，引擎製造之一般趨勢係走向輕金屬引擎，特別係彼等以鋁及鎂合金為主者，其可節省極大部分之車輛總重量並因此有助於保持低燃料消耗量。

當將輕金屬如鋁或鎂用於引擎時所遇到之主要困難係其熱安定性相當差而導致一已知為”潛變”之現象。例如，在以鋁為主之引擎中，皆由鋁合金製成之發動機體及汽缸頭將以經高轉矩固定之鋼螺絲連接彼此，而使發動機體及汽缸頭以極高的力彼此擠壓。儘管引擎腔中產生極高氣體壓力，為確保該引擎腔之氣密性需要高連接力。該高連接力使輕金屬引擎零件，如發動機體及汽缸頭與用於連接該等物之螺絲之間產生一顯著結合應力。

當引擎零件的溫度在引擎操作後增加時，將在最高結合應力區域中引發”潛變現象”並因該潛變使該結合應力不可逆地降低。換言之，即使在引擎冷卻且潛變停止後，仍無法恢復原有結合應力。因此，在引擎之長期使用期間，發動機體與汽缸頭間之結合應力並因此連接力將降低，從而封閉體積之氣密性亦將降低。

為限制燃料消耗量所作之另一努力係增加引擎本身的效率。另一技術趨勢係在燃燒引擎中使用較小工作容積，但裝入吸入氣體至較高壓力。若引擎係操作在高氣壓下，更難確保氣密性並因此引擎零件間之高連接力逐漸變重要。因此，本發明目的係提供一種可規避上述問題之引擎或其零件。

本發明目的亦為提供一種適合以適當成本大量製造引擎或引擎零件的方法。

【發明內容】

為滿足上述目的，引擎或引擎零件係由金屬，特別係 Al、Mg 或一含有其一或多者之合金製成，其中該引擎或引擎零件係由經奈米粒子，特別係 CNT 強化之金屬化合物材料製成，其中該強化金屬具有一微結構，該微結構包含藉由該等奈米粒子至少部分分離之金屬晶體。在此，該化合物較佳包含尺寸在 1 奈米至 100 奈米之範圍內，較佳係 10 奈米至 100 奈米，或超過 100 奈米並高達

200 奈米之範圍內的金屬晶體。

在下文中，為了簡化將特別參考 CNT 以作為奈米粒子。然而，咸信利用其他類型具有高縱橫比之奈米粒子，特別係無機奈米粒子如碳化物、氮化物及矽化物時亦可達到類似效果。因此，本文有關 CNT 之各任一可應用揭示內容亦考慮參考無另外提及之其他類型具有高縱橫比之奈米粒子。

構成連接設施之材料結構具有一新且驚奇效應，因為金屬晶體之微結構係因奈米粒子(nanoparticles, CNT)獲得安定。具體言之，已觀察到：由於 CNT 沿著小，較佳係奈米級金屬晶體之晶粒邊界定位，錯位運動可獲抑制且金屬之錯位可因 CNT 獲得安定。由於奈米級晶粒之極高表面對體積比，此安定化係極有效的。此外，若經固體-溶液硬化強化之合金係用作金屬組分，混合晶體或固體溶液之相可藉與 CNT 啣合或連鎖獲得安定。因此，所見此小金屬晶體與均勻，較佳係等向分散之 CNT 組合產生之新效應係本文所謂之”奈米安定化”或”奈米固定化”。該奈米安定化之另一態樣係 CNT 抑制金屬晶體之晶粒生長。

雖然奈米安定化當然係一微觀(或甚至奈米觀)效應，其可產生一化合物材料以作為中間產物並進一步由此製造一具有空前巨觀機械性質之完成引擎或引擎零件。首先，化合物材料將具有一明顯高於純金屬組分者之機械強度。

另一驚奇之技術效應係該化合物材料以及由其製成之引擎零件之較高高溫安定性。例如，已觀察到：由於該等奈米晶體因 CNT 而奈米安定化，其相關錯位密度及較高硬度在接近部分金屬相之熔點的溫度下可獲得保存。此意味可大幅降低目前輕金屬引擎所遇到之潛變問題。若引擎之兩零件係藉由連接設施以高連接力連接，即使在高溫之延長操作下仍可保持連接設施與引擎零件間之結合應力以致可確保長時間操作之連接力及因此引擎之氣密性。此對裝入吸入空氣至極高壓力及目前不易達到持久之足夠氣密性之現代高效率燃燒引擎係特別重要的。

另一重要技術效應係由於 CNT，化合物材料之導熱性相較於金屬含量本身可獲顯著增加，其可更有效地消散過多熱並因此使引擎零件之溫度峰值保持適當。因此，此亦額外避免上述潛變問題。

在本發明某些具體表現中，該等奈米粒子不僅藉由 CNT 而彼此部分分離，而且部分 CNT 亦包含或嵌入晶體中。可將此視為像”毛髮”般由晶體突出之 CNT。咸信此等嵌入 CNT 在防止晶粒生長及內在鬆弛中，即防止緊實該化合物材料後以壓力及/或熱形式供應能量時錯位密度之降低中扮演一重要角色，並確保該緊實材料之熱安定性。利用如下所述類型之機械合金化技術可製造尺寸在 100 奈米以下並嵌有 CNT 之晶體。在某些情況下，視 CNT 之直徑而定，CNT 可能較易嵌入尺寸範圍在 100 奈

米與 200 奈米之間之晶體中。具體言之，藉由嵌入 CNT 之額外安定效應，已發現奈米安定化對尺寸在 100 奈米與 200 奈米間之晶體亦非常有效。

將鋁視為引擎零件之金屬組分時，本發明可規避目前高強度 Al 合金所遇到之許多問題，例如有關腐蝕。換言之，若使用純鋁或鋁合金作為引擎零件之複合材料的金屬組分，由於奈米安定化效應具有類似或甚至超越現今可用之最高強度鋁合金之強度及硬度，故可提供鋁基複合材料，其因奈米安定化，故亦具有較高高溫強度並開放陽極氧化。若使用高強度鋁合金作為本發明複合物之金屬，甚至可進一步提高該化合物之強度。

此外，藉由適當調整複合物中 CNT 之百分率，可將機械性質調整至所需值。因此，可製得具有相同金屬組分但不同濃度之 CNT 並因此具有不同機械性質之材料，其將具有相同電-化學位能並因此在彼此連接時不易腐蝕。此係不同於先前技術，其中需要不同機械性質時需使用不同合金並因此腐蝕在使不同合金接觸時總成為一項議題。

本發明亦提供一種引擎，如一種燃料引擎或一種噴射動力單元，其含有第一零件、第二零件及連接該等第一及第二零件之連接設施，其中該等第一及第二零件中之至少一者係根據上述具體表現之引擎零件。在許多情況下，該連接設施相較於藉此連接之第一及第二零件須具有不同，特別係極佳機械性質。例如，目前高強度鋼螺絲一般

係用於連接引擎之輕金屬零件。傳統上，此將意味：連接設施係由不同於具有所需機械性質之第一及/或第二零件之金屬或金屬合金的金屬或金屬合金製成以補償，例如兩欲連接零件之不同熱膨脹係數。然而，因為第一及第二零件與連接設施間之化學勢一般不同，連接設施將充作該等零件之電流元件，因此在電解質之存在下產生接觸腐蝕。

為了規避此問題，根據本發明具體表現，連接設施亦可由經奈米粒子強化之金屬化合物材料製成。因為本發明連接設施之機械性質可藉奈米粒子含量調整，在許多情況下連接設施可使用與欲藉此連接之引擎零件相同之金屬組分並仍獲得適當之不同機械性質。此方式確實可避免第一及/或第二零件與連接設施之接觸腐蝕。

事實上，第一及/或第二零件之金屬組分及連接設施不必相同，但實際上個別化學勢彼此相差不到 50 毫伏特，較佳係不到 25 毫伏特經常係足夠的。

簡言之，因為在此具體表現中，連接設施之奈米粒子含量可經控制以調整所需機械性質而非所用金屬含量，此額外自由度可有利地用於利用連接設施提供引擎之材料連接，其中該連接設施由電化學觀點係與欲連接之兩引擎零件相容並仍可提供所需機械性質，其係因奈米粒子含量可與欲連接之引擎零件者極不相同。

已真正發現抗拉強度及硬度可在寬範圍內與複合材料中之 CNT 含量近成比例地變化。對於輕金屬，如鋁，已發現 Vickers 硬度隨 CNT 含量近線性增加。在高於約

10.0wt%之 CNT 含量下，複合材料變得極硬及脆。因此，視所需機械性質而定，0.5 至 10.0wt%之 CNT 含量將較適合。具體言之，2.0 至 9.0wt%之範圍內的 CNT 含量係極適用的，因為其可製造極大強度結合上述奈米安定化優點，特別係高溫安定性之複合材料。

如上已解釋般，根據一本發明態樣，連接第一及第二引擎零件之連接設施之機械性質可經特別修改而無須使用不同金屬組分，但改以改變奈米粒子含量代替。當然，相同原理亦可應用於第一及第二引擎零件本身，其各可由含有金屬或金屬合金及奈米粒子之化合物材料製成，且其中兩零件之機械性質可因不同奈米含量而不同。在一較佳具體表現中，第一及第二零件之奈米粒子 wt%之數值至少相差該等數值之較高者的 10%，較佳係至少 20%。因此，若第一零件之奈米粒子重量百分率為 5%且第二零件為 4%，該等百分率之數值將相差該等數值之較高者的 20%。

化合物金屬 /CNT 材料本質上係 (例如) US 2007/0134496 A1、JP 2007/154 246 A、WO 2006/123 859 A1、WO 2008/052 642、WO 2009/010 297 及 JP 2009/030 090 提及。其詳細討論係在優先申請案 PCT/EP2009/006 737 中進行，將其以引用方式包含於本文中。

此外，優先申請案 PCT/EP2009/006 737 提供過去有關 CNT 製造之技術概況，將其同樣以引用方式包含於本文中。

當製造以 CNT 強化金屬為基材之引擎零件時，過去技

術產生一有關操作 CNT 時可能暴露之問題(參見，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 四月 2003；Maynard A. D.等人(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. 等人 (2008)”Monitoring Multiwalled Carbon Nanotube Exposure in Carbon Nanotube Research Facility”, Inhalation Toxicology, 20:8, 741-749)。

根據較佳具體表現，此可藉由提供平均尺寸大得足以因低粉塵可能性而確保容易操作之纏結 CNT 聚結物粉末形式之 CNT 最小化。在此，較佳至少 95%之 CNT 聚結物具有大於 10 微米之粒徑。CNT 聚結物之平均直徑較佳係在 0.05 與 5.0 釐米之間，較佳係在 0.1 與 2.0 釐米之間，最佳係在 0.2 與 1.0 釐米之間。

因此，可容易地以經最小化之暴露可能性操作欲經金屬粉末加工之奈米粒子。由於聚結物係大於 100 微米，可容易地藉由標準過濾器過濾之並可預期按 EN-15051-B 意義之低可呼吸性粉塵。此外，含有此大尺寸之聚結物之粉末具有容易操作 CNT 來源材料之澆鑄性及可流動性。

當提供毫米尺寸之高度纏結聚結物形式之 CNT 時，雖然初看可能預期不易以奈米尺寸均勻分散之，但發明者已

確定事實上可利用機械合金化均勻並等向徹底分散該化合物，其中該機械合金化係一重複變形、斷裂及焊接金屬及 CNT 粒子之方法。事實上，如下參考較佳具體表現所解釋般，纏結結構及大 CNT 聚結物之使用甚至有助於在高動能下機械合金化後保留 CNT 之完整性。

此外，CNT 之長度對直徑比，即所謂縱橫比較佳係大於 3，更佳係大於 10，最佳係大於 30。CNT 之高縱橫比再次協助金屬晶體之奈米安定化。

在一本發明之有利具體表現中，至少一部分 CNT 具有一含有一或多個圓筒形石墨層之卷軸結構，各石墨層係由兩或多個石墨層彼此堆疊所組成。此類型之奈米管首次描述於已公告於本發明申請案之優先權日後之 DE 10 2007 044 031 A1 中。此新型 CNT 結構係稱為”多卷軸”結構以區分其與含有單一圓筒形石墨層之”單卷軸”結構。多卷軸與單捲軸 CNT 間之關係因此係類似於單層壁與多層壁圓筒形 CNT 間之關係。多卷軸 CNT 具有一螺旋形截面且一般包含 2 或 3 個石墨層並各具有 6 至 12 個石墨層。

已發現多卷軸類型之 CNT 極適合用於上述奈米安定化中。理由之一係多卷軸 CNT 具有不沿直線延伸，但具有曲線或捲曲、多重彎曲形狀之傾向，其亦為其易形成高度纏結 CNT 之大聚結物的原因。此形成一曲線、彎曲及纏結結構之傾向有助於形成與晶體連鎖並安定該等晶體之三維網狀物。

多卷軸結構亦極適合用於奈米安定化之另一原因係咸信當該管彎曲像打開書之書頁般，各別層易散開，因此形成一與該等晶體連鎖之粗糙結構，因此咸信其係安定缺陷之機制之一。

此外，因為多卷軸 CNT 之個別石墨烯及石墨層顯然具有由 CNT 中心朝周圍延伸而無任何間隙之連續拓撲，此又可使該管材料之其他材料較佳且較快插入，因為相較於 Carbon 34,1996,1301-03 中所述之單卷軸 CNT 或相較於 Science 263, 1994, 1744-47 中所述具有洋蔥類型結構之 CNT，更開放之邊緣可形成插入之入口。

在較佳具體表現中，至少一部分奈米粒子在機械合金化之前先經官能化，特別係粗糙化。當奈米粒子係藉由多層壁或多卷軸 CNT 形成時，如下參考特定具體表現所解釋般，粗糙化可藉使至少部分 CNT 之至少最外層因令 CNT 處於高壓，如 5.0 MPa 或更高，較佳係 7.8 MPa 或更高之壓力而破裂的方式完成。由於奈米粒子之粗糙化，金屬晶體之連鎖效應並因此奈米安定化可獲進一步增加。

在一較佳具體表現中，藉由足以增加複合材料之平均 Vicker 硬度至超過原始金屬之 Vicker 硬度 40%或更高，較佳係 80 或更高之奈米粒子增加及安定該等晶體之錯位密度的方式進行金屬粒子及奈米粒子之加工。

而且，進行加工以安定化錯位，即抑制錯位運動並充分抑制晶粒生長以致藉由緊實複合粉末所形成之連接設施的 Vicker 硬度係高於原始金屬之 Vicker 硬度，較佳係

高於複合粉末之 Vicker 硬度的 80%。

高錯位密度較佳係藉由引發球磨機之球之多次高動能衝擊所產生。較佳使球磨機之球加速至至少 8.0 米/秒，較佳係至少 11.0 米/秒之速度。該等球可藉剪切力、摩擦力及碰撞力而與加工材料相互作用，但碰撞對藉由塑膠變形轉移至材料之總機械能量的相對貢獻係隨該等球之動能的增加而提高。因此，高速度之球係偏好用於引發高速率之動能衝擊並因此導致該等晶體之高錯位密度。

球磨機之研磨室係靜止的且該等球係因旋轉元件之旋轉運動而加速。此設計可藉以一足使旋轉元件尖端以上述速度移動之旋轉頻率驅動該旋轉元件而容易且有效地將該等球加速至 8.0 米/秒、11.0 米/秒或甚至更高之上述速度。此係不同於(例如)具有旋轉鼓之一般球磨機或行星式球磨機，其中該等球之最大速度一般僅 5.0 米/秒。此外，使用靜止研磨室及驅動旋轉元件之設計係容易擴充，意味相同設計可用於極不同尺寸之球磨機，從實驗室類型之研磨機至工業規模之高通量機械合金化用之研磨機。

該旋轉元件之軸較佳係水平定向以致重力對該等球及加工材料之影響係降至最低。

在一較佳具體表現中，該等球具有 3.0 至 8.0 釐米，較佳係 4.0 至 6.0 釐米之小直徑。在此小球直徑下，該等球間之接觸區幾乎係點狀的，因此導致極高變形壓力，故有助於金屬中高錯位密度之形成。

該等球之較佳材料係鋼、 ZnO_2 或經氧化釔安定之

ZiO₂。

機械合金化之品質亦將視研磨室中該等球之填充度以及球與加工材料之比而定。若該等球所佔據之體積大略相當於該室中旋轉元件無法達到之體積，則可獲得良好機械合金化結果。因此，該等球之填充度較佳係經選擇以致該等球所佔據之體積 V_b 相當於 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ ，其中 V_c 係研磨室之體積， r_R 係旋轉元件之半徑及 l 係研磨室在轉子之軸方向上的長度。此外，加工材料之比，即以重量計之(金屬+奈米粒子)/球較佳係在 1：7 與 1：13 之範圍內。

雖然以高動能研磨係有利於增加金屬晶體中之錯位密度，但高動能實際上導致兩個嚴重問題。第一個問題係許多金屬因其延展性將易沾黏在該等球、該等室壁或該旋轉元件上並因此未經進一步加工。此尤其對輕金屬如 Al 而言為真。因此，材料中未加工完全之部分將不具奈米安定化 CNT-金屬複合物之所需品質，而且由其形成之產品可能局部缺乏品質，其可能導致完成物件破裂或失效。因此，所有材料已經完全及均勻加工係極重要的。

在高動能下加工時所遇到的第二個問題係 CNT 可能磨損或破壞至與金屬晶體之連鎖效應，即奈米安定化不再發生之程度。

為克服此等問題，在本發明較佳具體表現中，金屬及 CNT 之加工包括第一及第二階段，其中在第一加工階段中加工大部分或所有金屬並在第二階段中加入 CNT 並同時加工金屬及 CNT。因此，在第一階段中加入 CNT 之前可

在高動能下將金屬研磨至 100 奈米或更小之晶粒尺寸以致不在此研磨階段中磨損 CNT。因此，第一階段係進行一段適合產生平均尺寸在 1 至 100 奈米之範圍內之金屬晶體的時間，在一具體表現中發現其為 20 至 60 分鐘。然後進行第二階段達一段足以使晶體之奈米結構安定化之時間，其一般僅需 5 至 30 分鐘。第二階段之此短時間係足以完成 CNT 及金屬之機械合金化並藉此將 CNT 均勻分散於整個金屬基材中，但尚未破壞太多 CNT。

為避免第一階段時間金屬沾黏，已證明在第一階段期間加入部分 CNT 係非常有效的，然後 CNT 可用作研磨劑以防止該金屬組分沾黏。將犧牲此部分之 CNT，因為其將完全被磨碎且不具任何顯著奈米安定化效應。因此，第一階段中所加之 CNT 部分將儘可能保持小量，只要其可防止金屬組分沾黏即可。

在另一較佳具體表現中，旋轉元件之旋轉速度在加工期間係循環地提高及降低。此技術係(例如)描述於 DE 196 35500 中並稱為”循環操作”。已發現藉由旋轉元件之較高及較低旋轉速度之交替循環進行加工可極有效地防止加工期間材料之沾黏。已證明本質上(例如)由上述相關專利已知之循環操作係極適合用於機械合金化金屬及 CNT 之具體應用。

製造連接設施之方法亦可包括製造呈 CNT 粉末形式作為來源材料之 CNT。該方法可包括利用下列各者組成之群中之一或多者進行催化碳氣相沈積以製造 CNT 粉末之步

驟：乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯及苯作為碳給予者。觸媒較佳係包含下列各者組成之群中之二個或多個元素：Fe、Co、Mn、Mo 及 Ni。已發現利用此等觸媒可以高產率形成 CNT 並可以工業規模生產。製造 CNT 粉末之步驟包括 C₁-C₃-碳氫化合物在 500°C 至 1000°C 下利用含有莫耳比在 2:3 至 3:2 之範圍內之 Mn 及 Co 的觸媒進行催化分解之步驟。藉此所選之觸媒、溫度及碳給予者，可以高產率且特別係以大聚結物形狀且較佳多卷軸態製成 CNT。

上述有關引擎零件所解釋之相同優點亦可應用於由與上述有關引擎零件相同類型之材料製成的齒輪。

【實施方式】

為了促進本發明原理之了解的目的，現將參考圖式所說明之較佳具體表現並將使用特定語言描述該等物。然而，應了解不欲藉此限制本發明範疇，熟諳本發明相關技術者將所說明之引擎或引擎零件、方法及用途之此等替代物及其他改良和其中所述本發明原理之此等其他應用視為現在或未來在正常情況下將發生的。

下文係概述根據本發明具體表現製造引擎零件之加工策略。為此，將解釋一種製造組分材料及由組分材料製造複合材料之方法。此外，將討論不同緊實複合材料以形成引擎或引擎零件或該等物之胚料的方式。

在較佳具體表現中，加工策略包括下列步驟：

- 1.)製造高品質 CNT，
- 2.)官能化 CNT，
- 3.)將液態金屬或合金噴霧入惰性氛圍中，
- 4.)高能量研磨金屬粉末，
- 5.)藉由機械合金化機械分散 CNT 於金屬中，
- 6.)緊實金屬-CNT 複合粉末以形成引擎零件或其胚料並
- 7.)另外加工引擎零件或胚料。

上述步驟之較佳具體表現係詳述於下。

1. 製造高品質 CNT

圖 1 顯示藉於流體化床反應器 12 中催化 CVD 以製造高品質 CNT 之裝置 10。反應器 12 係藉由加熱設施 14 加熱。反應器 12 具有導入惰性氣體及反應物氣體之下方入口 16、由反應器 12 排放氮氣、惰性氣體及副產物之上方排放開口 18、導入觸媒之觸媒入口 20 及排放反應器 12 所形成之 CNT 之 CNT 排放開口 22。

在較佳具體表現中，多卷軸類型之 CNT 係藉由 DE 10 2007 044 031 已知方法製成，其已公告於本發明申請案之優先權日後並藉此將其整個內容以引用方式包含於本發明申請案中。

首先，將作為惰性氣體之氮氣由下方入口 16 導入並藉由加熱設施 14 將反應器 12 加熱至溫度 650°C。

接著，將觸媒導入觸媒入口 20。在此，觸媒較佳係以 Co 及 Mn 為主之過渡金屬觸媒，其中 Co 及 Mn 相對於彼

此之莫耳比係在 2：3 與 3：2 之間。

接著，由下方入口 16 導入包含作為碳給予者之煙氣體及惰性氣體之反應物氣體。在此，煙氣體較佳係包含 C_1 - C_3 -碳氫化合物。反應物與惰性氣體之比可約 9：1。

由 CNT 排放開口 22 排放出以 CNT 形式沈積之碳。

一般將觸媒材料磨成 30 至 100 微米之尺寸。如圖 2 簡略顯示般，許多一次觸媒粒子可聚結且碳可藉 CVD 沈積於觸媒粒子表面上而使 CNT 生長。根據本發明較佳製造方法，如圖 2 之右半邊所簡略顯示般，CNT 在生長後形成長纏結纖維之聚結物。至少部分觸媒將留在 CNT 聚結物中。然而，由於 CNT 極快速且有效生長，該等聚結物中之觸媒含量將變得不重要，因為該等聚結物之碳含量最後可能高於 95%，在某些具體表現中甚至高於 99%。

圖 3 顯示因此形成之 CNT 聚結物之 SEM 影像。該聚結物按”奈米標準”係非常大，其具有超過 1 釐米之直徑。圖 4 顯示一 CNT 聚結物之擴大影像，其中可見到許多高度纏結之 CNT 具有大長度對直徑比。如由圖 4 可見般，CNT 具有”曲線”或”捲曲”形狀，因為各 CNT 僅具有相當短之筆直部分且其間具有許多彎道及曲面。咸信此蜷曲或彎曲係與 CNT 之特殊結構有關，在此將其稱為”多卷軸結構”。多卷軸結構係含有一或多個圓筒形石墨層之結構，其中各石墨層係由兩或多個石墨烯層彼此堆疊所組成。此結構係首次報導於本發明申請案之優先權日後所公告之 DE 10 2007 044 031 A1 中。

下表 1 概述已利用圖 1 裝置製成之高純度多卷軸 CNT 的特徵性質。

性質	值	單位	方法
C-純度	>95	wt%	灰化
游離非晶質碳	-	wt%	TEM
平均外徑	~13	奈米	TEM
平均內徑	~4	奈米	TEM
長度	1->10	微米	SEM
體密度	130-150	公斤/立方米	EN ISO 60

表 1

注意 CNT 具有超過 95wt%-之極高 C-純度。此外，平均外徑在 1 至 10 微米之長度下僅 13 奈米，即 CNT 具有極高縱橫比。另一顯著性質係在 130 至 150 公斤/立方米之範圍內的高體密度。此高體密度極有助於 CNT 聚結物粉末之操作並可容易地傾倒及有效儲存之。此在將複合材料應用於製造工業規模之連接設施時係極重要的。

具有表 1 性質之 CNT 聚結物可快速且有效地以高通量製成。即使現在申請者已具有每年製造 60 噸此類型 CNT 聚結物之產能。

表 2 概述申請者亦可製造，但產能較低之極高純度 CNT 聚結物之相同性質。

性質	值	單位	方法
C-純度	>99	wt%	灰化
游離非晶質碳	-	wt%	TEM

平均外徑	~13	奈米	TEM
平均內徑	~4	奈米	TEM
長度	1->10	微米	SEM
體密度	140-230	公斤/立方米	EN ISO 60

表 2

圖 5 顯示 CNT 聚結物之粒徑分布圖。橫座標代表微米表示之粒徑，而縱座標代表累積體積含量。如由圖 5 之圖式可見，幾乎所有 CNT 聚結物具有大於 100 微米之尺寸。此意味實際上所有 CNT 聚結物皆可經標準過濾器過濾。此等 CNT 聚結物具有按 EN 15051-B 之低可呼吸性粉塵。因此，本發明較佳具體表現中所用之極大 CNT 聚結物可安全且容易地操作 CNT，其在將技術由實驗室轉移至工業規模時又係最重要的。此外，由於大 CNT 聚結物尺寸，CNT 粉末具有良好可傾倒性，其亦極有助於操作。因此，CNT 聚結物可結合巨觀操作性質及奈米觀材料特徵。

2. 官能化 CNT

在較佳具體表現中，CNT 在完成機械合金化之前係先經官能化。官能化之目的係處理 CNT 以致提高複合材料中金屬晶體之奈米安定化。在較佳具體表係中，此官能化係藉由粗糙化至少部分 CNT 表面而達到。

在此，令如圖 6a 所示之 CNT 聚結物處於 100 公斤/平方米(9.8MPa)之高壓下。施加此壓力後，如圖 6B 所示般，聚結物結構本身係獲得保存，即官能化 CNT 仍以上述有

關低可呼吸性粉塵及容易操作之優點之聚結物形式存在。此外，發現雖然 CNT 保持相同內部結構，最外面之一或多層爆開或破裂，藉此產生一粗糙表面，如圖 6c 所示般。藉由該粗糙表面增加 CNT 與晶體間之連鎖效應，因此增加奈米安定化效應。

3. 經由霧化產生金屬粉末

圖 7 顯示經由霧化產生金屬粉末之裝置 24。裝置 24 包含一具有加熱設施之容器，欲用作複合材料之組分之金屬或金屬合金係熔化於其中。將該液態金屬或合金倒入一室 30 中並迫使驅動氬氣如箭頭 32 所示般通過噴嘴組套件 34 進入含有惰性氣體之室 36 中。在室 36 中，以驟冷氬氣 38 使離開噴嘴組套件 34 之液態金屬噴霧驟冷，而使金屬滴快速固化並形成金屬粉末 40 而堆放在室 36 之地板上。此粉末形成用於製造根據本發明具體表現之連接設施之複合材料的金屬組分。

4. 高能量研磨金屬粉末並機械分散 CNT 於金屬中

為了由如部分 1 所述般製成及如部分 2 所述般官能化之 CNT 及如部分 3 所述般製成之金屬粉末形成複合材料，需將 CNT 分散於金屬內。在較佳具體表現中，此係藉由高能量研磨器 42 中所進行之機械合金化達到，該高能量研磨器係以圖 8a 之側視圖及圖 8b 之端視圖顯示。高能量研磨器 42 包含一研磨室 44，其中具有多個旋轉臂

48 之旋轉元件 46 係經排列而使旋轉軸水平延伸。雖然此未顯示於圖 8 之示意圖中，旋轉元件 46 係連接至驅動設施中以致可以高達 1,500RPM 或甚至更高之旋轉頻率驅動。具體言之，旋轉元件 46 可以旋轉速度驅動而使各臂 48 之放射狀向外伸展之頂端相對於本身保持靜止之研磨室 44 達到至少 8.0 米/秒，較佳係超過 11.0 米/秒之速度。雖然未顯示於圖 8 中，研磨室 44 中提供多個球以作為研磨構件。兩球 50 之特寫係顯示於圖 9 中以更詳述於下。在本發明實例中，該等球係由鋼所製成並具有 5.1 釐米之直徑。或者，該等球 50 可由 ZiO_2 或經氧化釔安定之 ZiO_2 製成。

高能量研磨器 42 內球之填充度係經選擇而使該等球所佔據之體積相當於研磨室 44 中落在旋轉臂 48 可達到之圓筒形體積之外的體積。換言之，該等球所佔據之體積 V_b 相當於 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l$ ，其中 V_c 係研磨室 44 之體積， r_R 係旋轉臂 48 之半徑且 l 係研磨室 44 在軸方向上之長度。同樣地，高能量球磨機係揭示於 DE 196 35 500、DE 43 07 083 及 DE 195 04 540 A1 中。

參考圖 9 解釋機械合金化之原理。機械合金化係一藉由研磨球 50 之高能量碰撞而重複變形、斷裂及焊接處理粉末粒子 52 之程序。在機械合金化過程中，CNT 聚結物解構且金屬粉末粒子成碎片並藉由此程序將單一 CNT 分散於金屬基材中。因為該等球之動能係視速度平方而變，將該等球加速至 10 米/秒或甚至以上之極高速度係主要目

的。本發明者曾利用高速頻閃攝影分析該等球之動力學並可確認該等球之最大相對速度相當於近旋轉臂 48 尖端之最大速度。

雖然在所有類型之球磨機中使加工介質處於碰撞力、剪切力及摩擦力下，在較高動能下，藉由碰撞轉移之相對能量增加。在本發明架構下，較佳係將總機械功施加至加工介質中，碰撞之相對貢獻儘可能地高。基於此原因，圖 8 所示之高能量球磨機 42 係優於一般鼓式球磨機、行星式球磨機或磨碎機，因為該等球可達到之動能較高。例如，在行星式球磨機或磨碎機中，該等球之最大相對速度一般為 5 米/秒或更小。在鼓式球磨機中，藉由研磨室之旋轉使該等球運動，該等球之最大速度係視旋轉速度及研磨室之尺寸而定。在低旋轉速度下，該等球係以所謂”串級模式”移動，其中以磨擦力及剪切力最重要。在較高旋轉頻率下，該球運動進入所謂”串級模式”，其中該等球因重力以自由落體模式加速並因此，最大速度將視球磨機之直徑而定。然而，即使可使用最大鼓式球磨機，最大速度將不易超過 7 米/秒。因此，較佳係如圖 8 所示般具有靜止研磨室 44 及驅動旋轉元件 46 之 HEM 設計。

在高動能下加工金屬粉末時，此具有兩個與複合材料之強化有關之效應。第一效應係晶體尺寸降低。根據 Hall-Petch 方程式，屈服應力 σ_y 與晶體直徑 d 之平方根成反比地增加，即 $\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}}$ ，其中 K_y 係一材料常數且 σ_0 係完美晶體之屈服應力，或換言之完美晶體對脆位運動之抗

性。因此，藉由降低晶體尺寸可增加材料強度。

金屬上因高能量碰撞引起之第二效應係由於晶體中錯位密度之增加所引起之工件硬化效應。該等錯位累積，彼此相互作用並用作顯著阻礙其運動之針點或障礙。此再次導致材料之屈服強度 σ_y 增加並隨後延展性之降低。

數學上屈服強度 σ_y 與錯位密度 ρ 間之相關性可表示如下： $\sigma_y = G \cdot \alpha \cdot b \cdot \sqrt{\rho}$ ，其中 G 係剪切模數， b 係Burger向量且 α 係材料特異常數。

然而，許多金屬，特別係輕金屬如鋁具有極高延展性，而使高能量研磨加工變困難。由於高延展性，金屬易沾黏在研磨室 44 或旋轉元件 46 之內壁並因此可能研磨不完全。此沾黏可利用研磨助劑如硬脂酸或類似物抵消。相同發明者之 WO 2009/010297 解釋 CNT 本身可充作避免金屬粉末沾黏之研磨劑。然而，當以足夠能量及足夠時間同時研磨金屬粉末及 CNT 以降低金屬晶體尺寸至 100 奈米或以下時，CNT 將易受損害至所設想之奈米安定化大幅受損之程度。

根據較佳具體表現，高能量研磨因此係以兩階段進行。在第一階段中加工金屬及僅一部分 CNT 粉末。此第一階段係進行一段適合產生平均尺寸低於 20 奈米，較佳係低於 100 奈米之金屬晶體之時間，一般為 20 至 60 分鐘。在此第一階段中，加入將可防止金屬沾黏之最小量的 CNT。此 CNT 係以研磨劑形式耗損，即其在最終複合材料中將不具顯著奈米安定化效應。

在第二階段中，加入剩餘 CNT 並完成 CNT 及金屬之機械合金化。在此階段中，如圖 3 及圖 6b 所示之巨觀聚結物需分解成單一 CNT，其係藉由機械合金化分散於金屬基材中。實驗中已確認：事實上可容易地藉由高能量研磨使 CNT 合金解構，其將不易以替代分散方法達到。此外，已觀察到：第二階段期間於金屬基材中所加入之 CNT 的完整性非常好，因此可有奈米安定化效應。關於鬆脫 CNT 在金屬基材中之完整性，咸信利用較大尺寸之聚結物係極有利的，因為聚結物內之 CNT 某程度係受外面 CNT 保護。

此外，在第一階段中，旋轉元件 46 之旋轉速度較佳係如圖 10 之時間圖所示般較高及較低地循環。如圖 10 所見般，旋轉速度係經交替循環方式控制，即在 1,500rpm 下 4 分鐘之時間之高速循環及 800rpm 下 1 分鐘之時間之低速循環。發現此旋轉速度之循環調節阻礙沾黏。此循環操作已描述於 DE 196 35 500 中並已成功地應用在本發明架構中。

藉由上述程序可獲得粉末複合材料，其中具有高錯位密度且平均尺寸低於 200 奈米，較佳係低於 100 奈米之晶屬晶體係藉由均勻分布 CNT 至少部分分離及微安定化。圖 11a 顯示剪開根據本發明具體表現之複合材料粒子之切面。在圖 11a 中，金屬組分係鋁且 CNT 係屬於如上部分 1 所述之方法中所獲得之多卷軸類型。如由圖 11a 可見般，複合材料之特徵在於一位於 CNT 網狀結構之奈米觀金屬晶體的等向分布。與此相反地，圖 11b 所示 WO

2008/052642 之複合材料具有一非等向層結構而產生非等向機械性質。

圖 12 顯示含有鋁且 CNT 分散其中之複合材料的 SEM 影像。在以數字 1 標示之位置處可見沿晶體邊界延伸之 CNT 的實例。CNT 將個別晶體彼此分離並藉此有效抑制晶體之晶粒生長及安定錯位密度。在以參考符號 2 標示之位置可見到包含或嵌於奈米晶體內並像”毛髮”般由奈米晶體表面突出之 CNT。咸信在上述高能量研磨過程中，此等 CNT 已被擠壓成針狀之金屬晶體。咸信此等嵌入或包含於個別晶體內之 CNT 在奈米安定化效應中扮演一重要角色，其因此係造成複合材料及藉此形成之緊實物件之極佳機械性質及熱安定性的原因。

在較佳具體表現中，令複合粉末在鈍化容器(未顯示)中接受鈍化處理。在此鈍化中，完成複合粉末係由研磨室 42 排出並仍處於真空下或在惰性氣體氛圍中並排放至鈍化容器中。在該鈍化容器中，緩慢攪拌複合材料並逐漸加入氧以緩慢氧化複合粉末。此鈍化進行得愈慢，複合粉末之總氧吸入量愈低。

粉末之鈍化再次有助於操作作為來源材料之粉末以製造工業規模之製成或半完成物件。

5. 緊實複合材料粉末

然後將複合材料粉末用作一藉由粉末冶金方法形成半完成完成連接設施之來源材料。具體言之，已發現本發明

粉末材料可極有利地藉由冷均衡擠壓(CIP)及熱均衡擠壓(HIP)進一步加工。或者，複合材料可在接近部分金屬相之熔化溫度之高溫下藉由熱加工、粉末研磨或粉末擠壓進一步加工。已觀察到：由於 CNT 之奈米安定化效應，複合材料之黏度即使在高溫下增加而使複合材料可藉粉末擠壓或流動擠壓方式加工。此外，該粉末可藉連續粉末軋壓直接加工。

本發明複合材料之顯著優點係粉末粒子之有益機械性質可在已緊實完成或半完成物件中獲得保持。例如，利用多卷軸 CNT 及 Al5xxx 時，藉由使用如上部分 4 所述之機械合金化程序可獲得 Vickers 硬度超過 390HV 之複合材料。顯然，即使在緊實粉末材料後，Vickers 硬度保持在超過此值之 80%。換言之，由於安定化奈米結構，個別複合粉末粒子之硬度主要可轉移至緊實物件中。在本發明之前，緊實物件不可能具有此一硬度。

6. 引擎

圖 13 概略顯示一部分燃料引擎，其包含第一零件 54、第二零件 56 及連接第一及第二零件之連接設施 58。在此，第一零件 54 係引擎體之一部分及第二零件 56 係圓筒頭之一部分，其係藉由連接設施 58 彼此連接。

在此一應用中，理想的連接設施將具有高機械強度、高熱安定性及輕質重量。不幸地，如上述般，先前技術輕金屬合金如高強度 Al 合金將具有小重量及高機械強度，

但無法提供熱安定性。此外，基於上列原因，不易由此高強度鋁合金製造連接設施且成本高。此外，即使發現適合金屬合金具有所需機械性質，另一問題係連接設施與第一及第二零件中各者間之電化學電位將不同，其將在適合電解質之存在下產生接觸腐蝕。

然而，圖 13 之材料連接 52 係使用根據本發明具體表現之連接設施 58，其可藉奈米粒子，特別係 CNT 之含量而非所用金屬零件控制連接設施 58 之機械性質。因此，材料連接 52 可在第一及第二零件 54、56 中各者及連接設施 58 中利用相同金屬組分製成，其中連接設施 58 之所需機械性質係基於上述奈米安定化效應藉由奈米粒子含量提供，而使零件 54、56 與連接設施 58 之間無電蝕電位差存在，藉此方式可確實防止接觸腐蝕而無損害連接設施 58 之機械性質。

實際上，材料連接 52 中所含之所有金屬組分不必係相同的，只要電化學電位差低得足以在預定用途期間防止接觸腐蝕即可。在許多情況下，若化學電位差小於 50 毫伏特，較佳係 25 毫伏特，可避免接觸腐蝕。

為了提供引擎氣密性，需以高黏接力黏接引擎體 54 及圓筒頭 56，意味連接設施 58，即螺絲係經高轉矩固定，因此使螺絲 58 之螺紋與引擎零件 54、56 之間產生高結合應力。若將 Al 或 Mn 為主之一般輕金屬或輕金屬合金係用於引擎體 54 及圓筒頭 56 中，若引擎 52 在操作下升溫，則該材料將易潛變。由於潛變，結合應力將鬆弛且圓

筒頭 56 與引擎體 54 間之黏接力將不可逆地降低。雖然潛變程序一般將緩慢地進行，但黏接力可在引擎壽命期間顯著降低並因此將損害引擎 52 之氣密性，因此使引擎 52 之效率降低。

利用經奈米粒子強化之本發明引擎零件 54、56，熱安定性可因上述奈米安定化效應而大幅增加。因此，可防止材料潛變並避免上述問題。雖然在較佳具體表現中，螺絲 58 亦係由經奈米安定化之輕金屬製成，但請注意：當以一般高強度鋼螺絲連接經奈米安定化之引擎零件 54、56 時，已可解決結合應力下之潛變問題。

另外注意材料連接之潛變僅係一引擎之輕金屬缺乏熱安定性所遇到之問題，並亦注意到引擎或引擎零件中經奈米粒子強化之金屬的使用具有有關極佳機械性質，特別係有關強度及 Young 模數之額外優點。

雖然較佳例示性具體表現已詳細顯示及詳列於圖式及前面專利說明書中，此等具體表現將被視為純例示性並不視為限制本發明。關於此，應注意僅顯示及詳述較佳例示性具體表現，所有目前或未來落在所附申請專利範圍之保護範疇內之變化例及改良應受到保護。

【圖式簡單說明】

圖 1 係說明高品質 CNT 之製造裝置的示意圖。

圖 2 係簡略顯示由聚結之一次觸媒粒子

- 產生 CNT 聚結物之草圖。
- 圖 3 係 CNT 聚結物之 SEM 圖片。
- 圖 4 係圖 3 之 CNT 聚結物顯示高度纏結 CNT 之特寫圖。
- 圖 5 係顯示以圖 1 所示製造裝置獲得之 CNT 聚結物之尺寸分布圖。
- 圖 6a 係 CNT 聚結物在官能化之前的 SEM 影像。
- 圖 6b 係相同 CNT 聚結物在官能化之後的 SEM 影像。
- 圖 6c 係顯示單一 CNT 在官能化之後的 TEM 影像。
- 圖 7 係顯示將液態合金噴霧入惰性氛圍中之裝置。
- 圖 8a 及 8b 分別顯示為高能量研磨所設計之球磨機的側視圖及端視圖。
- 圖 9 係顯示藉由高能量研磨機械合金化之機制的概念圖。
- 圖 10 係顯示循環操作模式中 HEM 轉子之旋轉頻率相對於時間之變化圖。
- 圖 11a 顯示本發明化合物在穿過一化合物粒子之截面圖中的奈米結構。
- 圖 11b 顯示相較於圖 11a 之一如由 WO 2008/052642 A1 及 WO 2009/010297

A1 已知之化合物材料的類似截面圖。

圖 12 顯示一根據本發明具體表現之複合材料的 SEM 影像，其中 CNT 係嵌入金屬晶體中。

圖 13 顯示一根據本發明具體表現之引擎零件間之材料連接的示意圖。

【主要元件符號說明】

10	裝置
12	流體化床反應器
14	加熱設施
16	入口
18	排放開口
20	觸媒入口
22	CNT 排放開口
24	經由霧化產生金屬粉末之裝置
30	室
32	箭頭
34	噴嘴組零件
36	室
38	淬火氬氣
40	金屬粉末
42	高能量研磨器

44	研磨室
46	旋轉元件
48	旋轉臂
50	球
52	引擎
54	引擎零件；第一零件；引擎體
56	引擎零件；第二零件；圓筒頭
58	連接設施；螺絲

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99104057

※ 申請日：99.2.10

※IPC 分類：C22D 7/13 (2006.01)

C22C 21/00 (2006.01)

C22C 49/01 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

一種引擎或引擎零件及其製造方法

AN ENGINE OR ENGINE PART AND A METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種引擎 52，特別係一燃料引擎或一噴射動力單元或由金屬(特別係 Al 或 Mg 或含有其一或多者之合金)製成之引擎零件 54、56。該引擎或引擎零件係由經奈米粒子，特別係 CNT 強化之該金屬化合物材料製成，其中該強化金屬具有一微結構，該微結構包含藉該等奈米粒子至少部分分離之金屬晶體。

三、英文發明摘要：

Disclosed herein is an engine 52, in particular a combustion engine or a jet-power unit, or an engine part 54,56 made from metal, and in particular Al or Mg, or an alloy comprising one or more thereof. The engine or engine part is made from a compound material of said

metal reforced by nanoparticles, in particular CNT, wherein the reinforced metal has a microstructure comprising metal crystallites at least partly separated by said nanoparticles.

七、申請專利範圍：

1. 一種引擎(52)，特別係一燃料引擎或一噴射動力單元或由金屬製成之一引擎零件(54、56)，特別係 Al 或 Mg 或含有其一或多者之合金，其特徵在於該引擎或引擎零件係由該經奈米粒子強化之金屬之一化合物材料製成，特別係 CNT，其中該強化金屬具有一微結構，該微結構包含藉該等奈米粒子至少部分分離之金屬晶體。
2. 如申請專利範圍第 1 項之引擎零件(54、56)，該引擎零件係該引擎之一圓筒頭(56)、引擎體(54)、一曲軸箱或一移動零件中之一者。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之引擎或引擎零件，其中該化合物包含尺寸在 1 奈米至 100 奈米之範圍內，較佳係 10 奈米至 100 奈米，或超過 100 奈米並高達 200 奈米之範圍內的金屬晶體。
4. 如前述申請專利範圍中任一項之引擎或引擎零件，其中奈米粒子亦包含於至少部分晶體中。
5. 如前述申請專利範圍中任一項之引擎或引擎零件，其中以重量計該複合材料之 CNT 含量係在 0.5 至 10.0% 之範圍內，較佳係 2.0 至 9.0% 且最佳係 3.0 至 6.0%。

6. 如前述申請專利範圍中任一項之引擎或引擎零件，其中該等奈米粒子係由 CNT 形成，其中至少一部分 CNT 具有含一個或多個圓筒形石墨層之一卷軸結構，各石墨層係由兩個或多個石墨烯層彼此堆疊所組成。
7. 如前述申請專利範圍中任一項之引擎或引擎零件，其中至少一部分奈米粒子中係經官能化，特別係其外表面經粗糙化。
8. 如前述申請專利範圍中任一項之引擎或引擎零件，其中該化合物材料之 Vicker 硬度超過原始金屬之 Vicker 硬度 40%或更高，較佳係 80%或更高。
9. 如前述申請專利範圍中任一項之引擎或引擎零件，其中該金屬係由 Al 合金所形成且該化合物材料之 Vicker 硬度係高於 250HV，較佳係高於 300HV。
10. 一種引擎(52)，特別係一燃料引擎或一噴射動力單元，其含有一第一零件(54)、一第二零件(56)及連接第一及第二零件(54、56)之一連接設施(58)，其中該等第一及第二零件(54、56)中之至少一者係如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之一引擎零件，且其中該連接設施(58)係由該經奈米粒子強化之一金屬化合物材料製成，

其中該等第一及第二零件(54、56)中之該至少一者之該金屬或金屬合金係與該連接設施(58)之金屬組分相同或具有一電化學電位偏離該連接設施(58)之金屬組分小於50毫伏特，較佳係小於25毫伏特。

11. 如申請專利範圍第10項之引擎，其中由該第一零件(54)、該第二零件(56)及該連接設施(58)組成之群之至少兩個構件係由經奈米粒子強化但具有不同濃度之奈米粒子強化之一金屬或金屬合金之一化合物材料製成，其中以該等兩個構件之重量計，奈米粒子之百分率數值較佳係至少相差該等數值之較高者的10%，較佳係至少20%。
12. 一種製造引擎零件(54、56)之方法，特別係一燃料引擎或一噴射動力單元之一部分，包括下列步驟：
製造一複合粉末材料，該材料包含一金屬及奈米粒子，特別係碳奈米管(CNT)，
該等化合物粉末粒子包含藉由該等奈米粒子至少部分彼此分離之金屬晶體，及
將該複合粉末緊實成一完成引擎零件(54、56)或該引擎零件(54、56)之胚料之一步驟。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中緊實該複合粉末之步驟包括熱均衡擠壓、冷均衡擠壓、粉末擠壓、粉

末軋壓或燒結。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之方法，其中該化合物粉末粒子尺寸包含在 1 奈米至 100 奈米之範圍內，較佳係 10 奈米至 100 奈米，或超過 100 奈米最高 200 奈米之範圍內的輕金屬晶體。
15. 如申請專利範圍第 12 至 14 項中任一項之方法，進一步包括藉由機械合金化加工一金屬粉末及該等奈米粒子以形成該化合物粉末之一步驟。
16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該金屬粉末及該等奈米粒子係經加工而使該等奈米粒子亦包含於至少部分晶體中。
17. 如申請專利範圍第 12 至 16 項中任一項之方法，其中該金屬係一輕金屬，特別係 Al、Mg 或包含該等物中之一或多者之一合金。
18. 如申請專利範圍第 12 至 17 項中任一項之方法，其中該等奈米粒子係藉由以一平均尺寸大的足以因一低位粉塵而容易操作之纏結碳奈米管(CNT)聚結物粉末形式提供之 CNT 形成。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中至少 95%之該 CNT 聚結物具有大於 100 微米之粒徑。
20. 如申請專利範圍第 18 或 19 項之方法，其中該 CNT 聚結物之平均直徑係在 0.05 與 5 釐米之間，較佳係在 0.1 與 2 釐米之間，最佳係在 0.2 與 1 釐米之間。
21. 如申請專利範圍第 12 至 20 項中任一項之方法，其中該等奈米粒子之長度對直徑比，特別是 CNT，較佳係大於 3，較佳係大於 10，最佳係大於 30。
22. 如申請專利範圍第 12 至 21 項中任一項之方法，其中以重量計複合材料之 CNT 含量係在 0.5 至 10.0%之範圍內，較佳係 2.0 至 9.0%且最佳係 3.0 至 6.0%。
23. 如申請專利範圍第 12 至 22 項中任一項之方法，其中該等奈米粒子係由 CNT 形成，其中至少一部分具含有一個或多個圓筒形石墨層之一卷軸結構，各石墨層係由兩個或多個石墨烯層彼此堆疊所組成。
24. 如申請專利範圍第 12 至 23 項中任一項之方法，其包括官能化之一步驟，特別係在機械合金化之前粗糙化至少一部分奈米粒子。

25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該等奈米粒子係由多層壁或多卷軸 CNT 形成且該粗糙化係藉使至少部分 CNT 之至少最外層因令 CNT 處於高壓而破裂的方式完成，特別係 5.0 MPa 或更高，較佳係 7.8 MPa 或更高之壓力。
26. 如申請專利範圍第 12 至 25 項中任一項之方法，其中進行該加工藉由足以將複合材料及/或藉由緊實該等物所形成之引擎零件(54、56)之平均 Vicker 硬度增加至超過原始金屬之 Vicker 硬度 40%或更高，較佳係 80%或更高之奈米粒子以增加及安定化晶體之錯位密度。
27. 如申請專利範圍第 12 至 25 項中任一項之方法，其中進行該加工以安定化該等錯位並充分抑制晶粒生長以致藉由緊實複合材料所形成之引擎零件(54、56)的 Vicker 硬度高於原始金屬之 Vicker 硬度，較佳係高於複合粉末之 Vicker 硬度的 80%。
28. 如申請專利範圍第 15 至 27 項中任一項之方法，其中該機械合金化係利用一球磨機(42)完成，該球磨機(42)包含一研磨室(44)及球(50)之研磨構件。
29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中使該等球(50)加速至到至少 5.0 米/秒之速度，較佳係至少 8.0 米/秒，

最佳係至少 11.0 米/秒。

30. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，其中該研磨室(44)係靜止的且該等球(50)係藉由一旋轉元件(46)之旋轉運動加速。
31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該旋轉元件(46)之軸係水平定向。
32. 如申請專利範圍第 28 至 31 項中任一項之方法，其中該等球(50)具有 3 至 8 釐米，較佳係 3 至 6 釐米之直徑及/或係由鋼、 ZiO_2 或經氧化釷安定之 ZiO_2 製成。
33. 如申請專利範圍第 28 至 32 項中任一項之方法，其中該等球(50)所佔據之體積 V_b 相當於 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ ，其中 V_c 係該研磨室(44)之體積， r_R 係該旋轉元件(46)之半徑及 l 係該研磨室(44)在該旋轉元件(46)之軸方向上的長度。
34. 如申請專利範圍第 28 至 33 項中任一項之方法，其中於該研磨室(44)內提供一惰性氣體，特別係 Ar、He 或 N_2 或真空環境。
35. 如申請專利範圍第 28 至 34 項中任一項之方法，其中

金屬加奈米粒子重量對球重量之比係在 1：7 與 1：13 之間。

36. 如申請專利範圍第 12 至 35 項中任一項之方法，其中金屬粉末與奈米粒子之該加工包括一第一及一第二加工階段，其中在該第一加工階段中加工大部分或所有金屬，且在該第二階段中加入奈米粒子，特別係 CNT，並同時加工該金屬及該奈米粒子。
37. 如申請專利範圍第 36 項之方法，其中於該第一加工步驟中已加入一部分奈米粒子以避免該金屬沾黏。
38. 如申請專利範圍第 36 與 37 項中任一項之方法，其中該第一階段係進行一段適合產生平均尺寸小於 100 奈米之金屬晶體的時間，特別係 20 至 60 分鐘。
39. 如申請專利範圍第 36 至 38 項中任一項之方法，其中該第二階段係進行一段足以藉由該等奈米粒子使晶體之微結構安定化之時間，特別係 5 至 30 分鐘。
40. 如申請專利範圍第 36 至 39 項中任一項之方法，其中該第二階段係短於該第一階段。
41. 如申請專利範圍第 30 至 40 項中任一項之方法，其中

在加工期間循環地提高或降低該旋轉元件(46)之旋轉速度。

42. 如申請專利範圍第 12 至 41 項中任一項之方法，其中該等奈米粒子係由以一 CNT 粉末形式提供之 CNT 形成，該方法另外包括一利用下列各者組成之群中之一或多者進行催化碳氣相沈積以製造該 CNT 粉末之步驟：乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯及苯作為一碳給予者。
43. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中該觸媒包含下列各者組成之群中之二個或多個元素：Fe、Co、Mn、Mo 及 Ni。
44. 如申請專利範圍第 42 與 43 項中任一項之方法，其中製造該 CNT 粉末之該步驟包括 C₁-C₃-碳氫化合物在 500°C 至 1000°C 下利用含有莫耳比在 2：3 至 3：2 之範圍內之 Mn 及 Co 的一觸媒進行催化分解之一步驟。
45. 如申請專利範圍第 12 至 44 項中任一項之方法，進一步包括藉將液態金屬或合金噴霧入一惰性氛圍中以形成金屬粉末作為複合材料之金屬組分的一步驟。
46. 如申請專利範圍第 12 至 45 項中任一項之方法，進一

步包括鈍化該完成複合材料之一步驟。

47. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中將該複合材料裝入一鈍化室中並於其中攪拌之，同時逐漸加入氧以氧化該複合材料。
48. 一種由金屬特別係 Al、Mg 或 Ti 或含有其一或多者之一合金製成之齒輪，其特徵在於該齒輪係由經奈米粒子，特別係 CNT 強化之該金屬材料化合物製成，其中該強化金屬具有一微結構，該微結構包含藉該等奈米粒子至少部分分離之金屬晶體。
49. 如申請專利範圍第 48 項之齒輪，其中該化合物係如進一步定義於如申請專利範圍第 3 至 9 項中任一項之一化合物。

八、圖式

圖 1

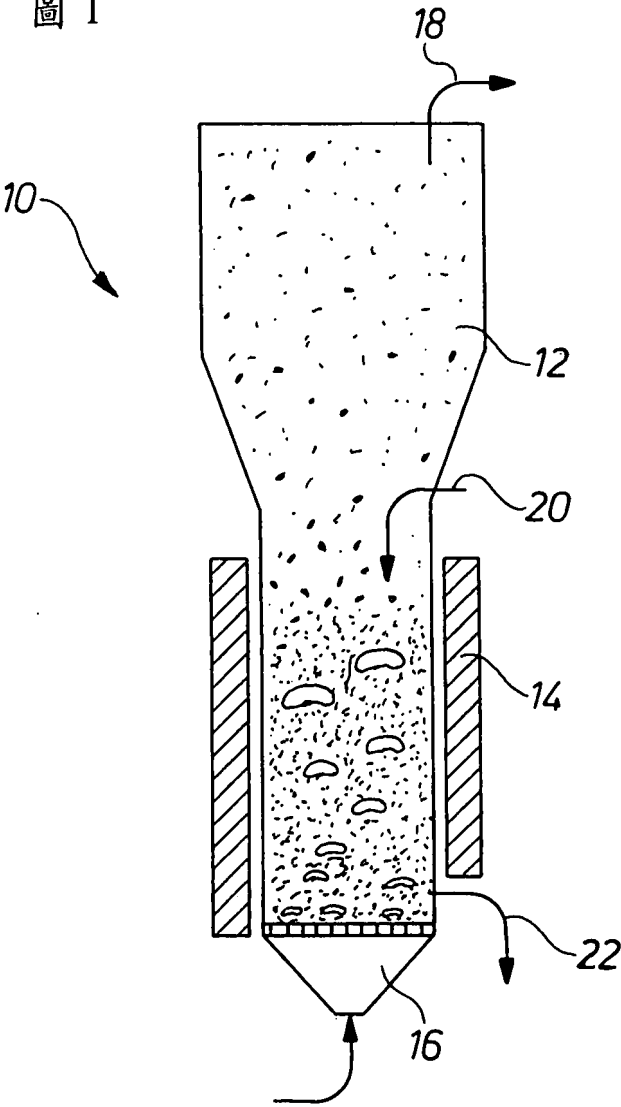


圖 2

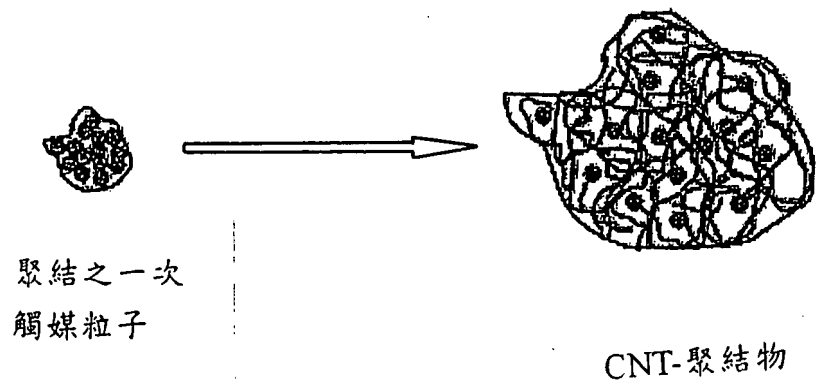


圖 3

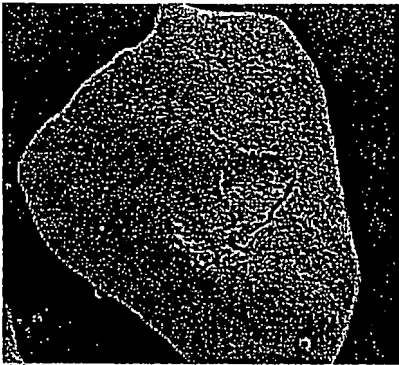


圖 4

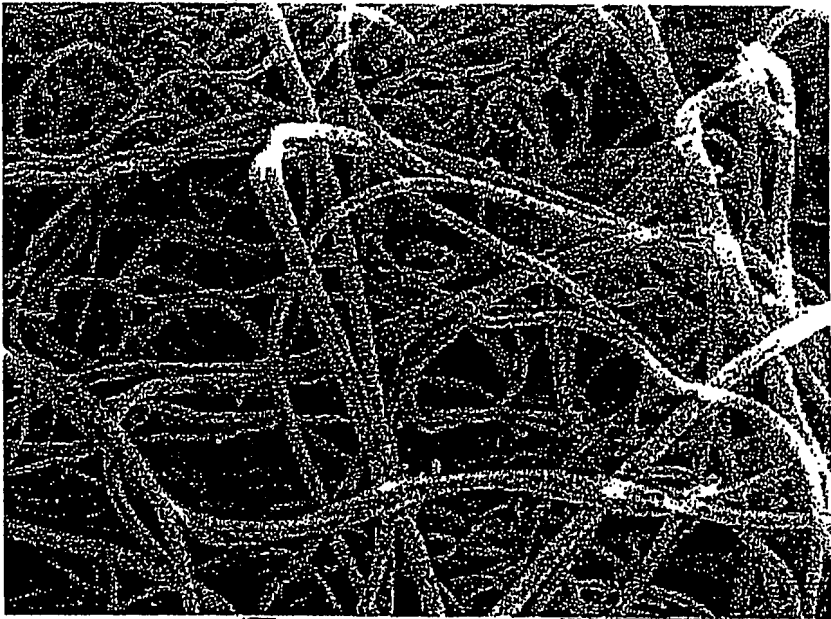


圖 5

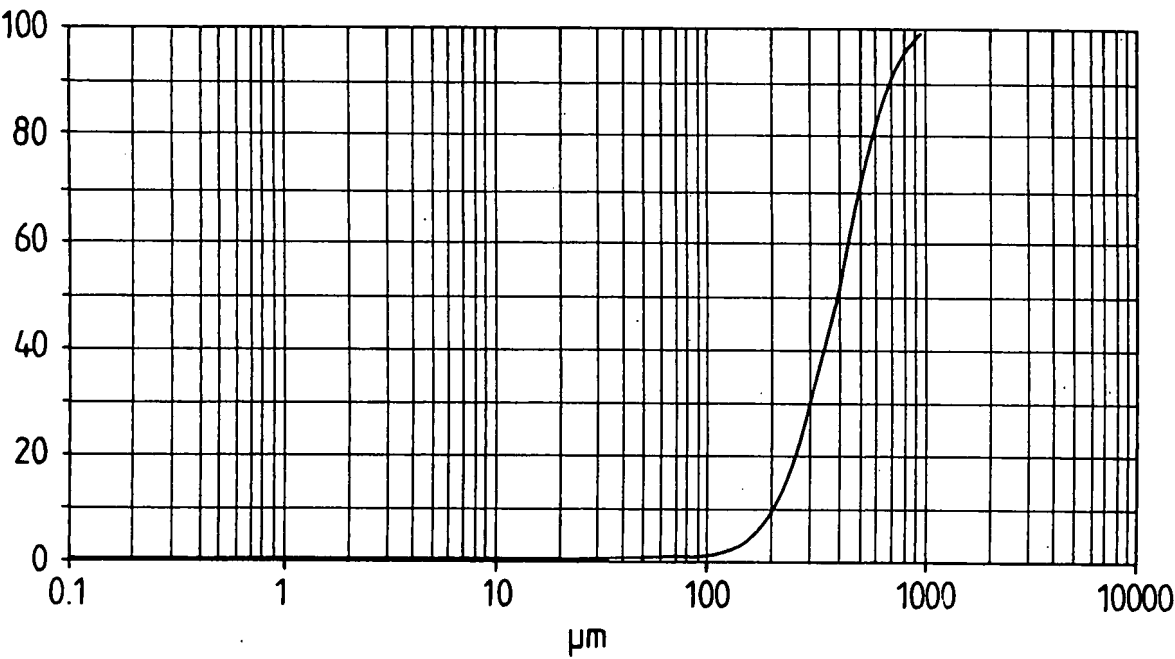


圖 6 a



圖 6 b

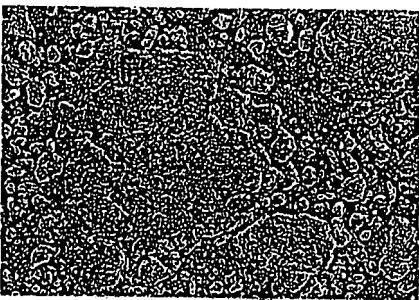


圖 6c

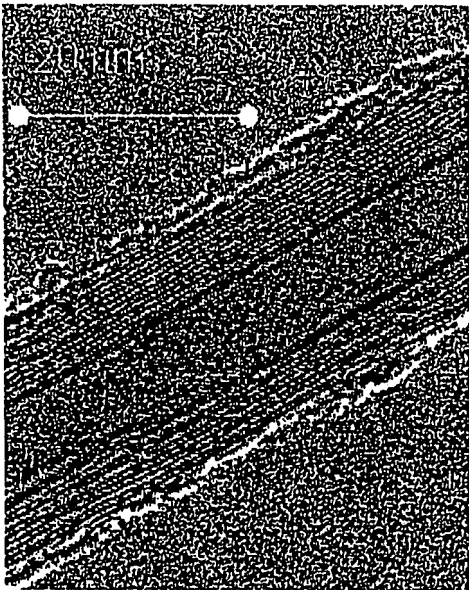


圖 7

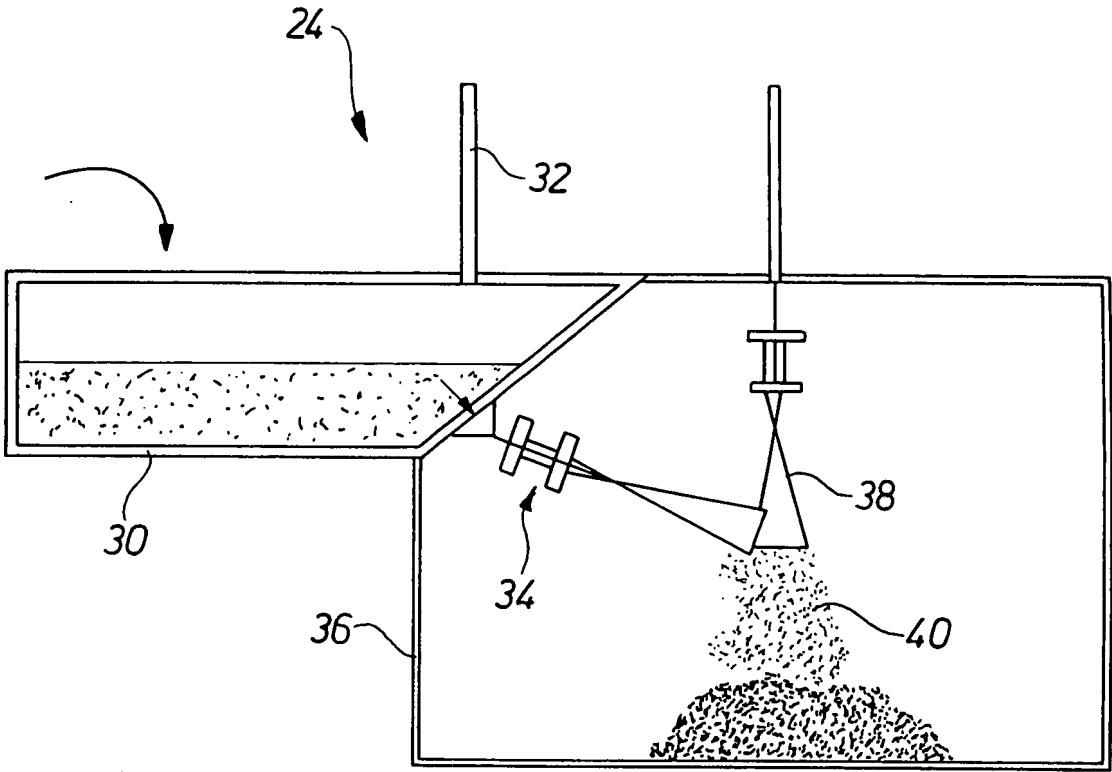


圖 8 a

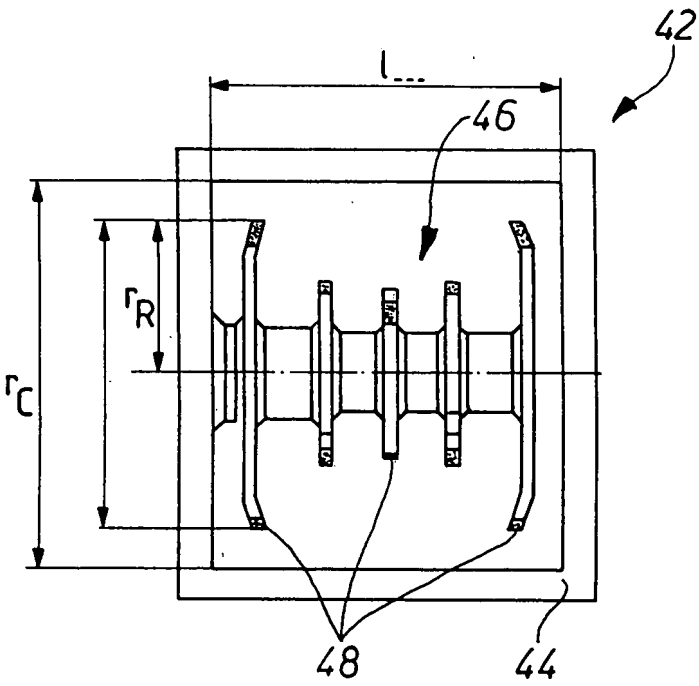


圖 8 b

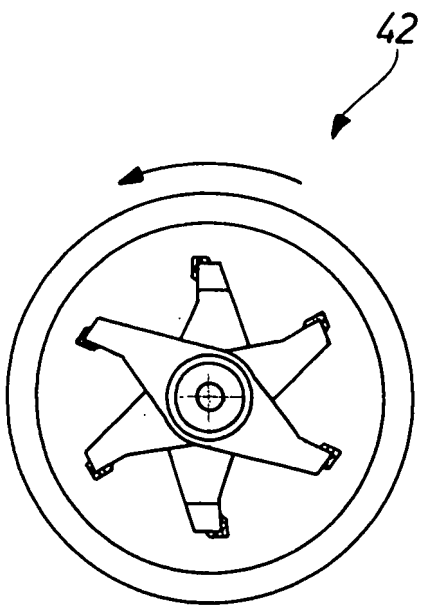


圖 9

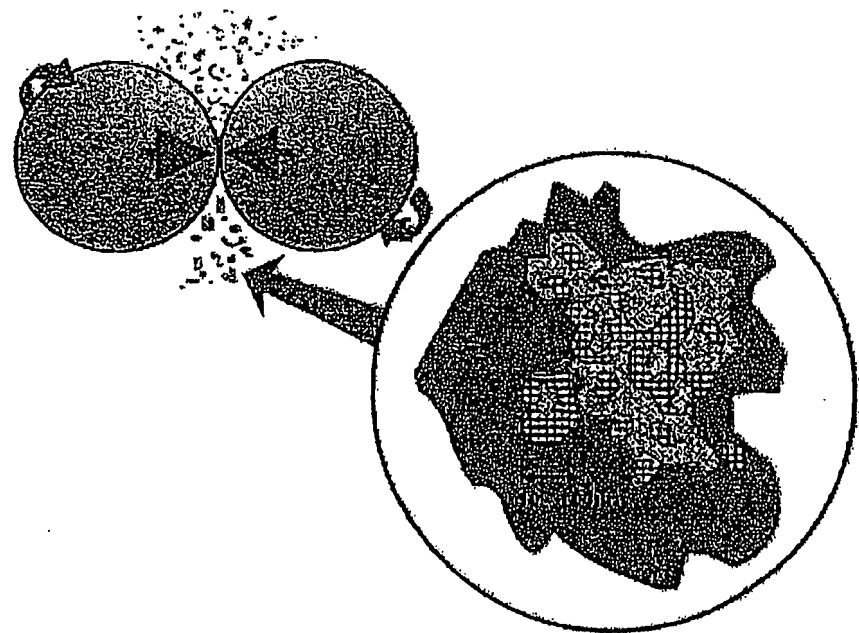


圖 10

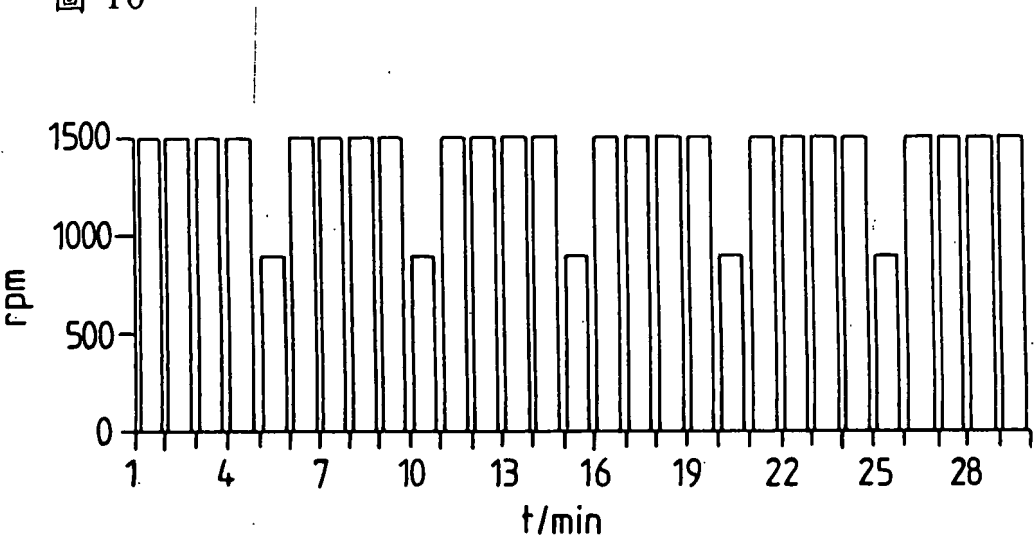


圖 11 a



圖 11 b

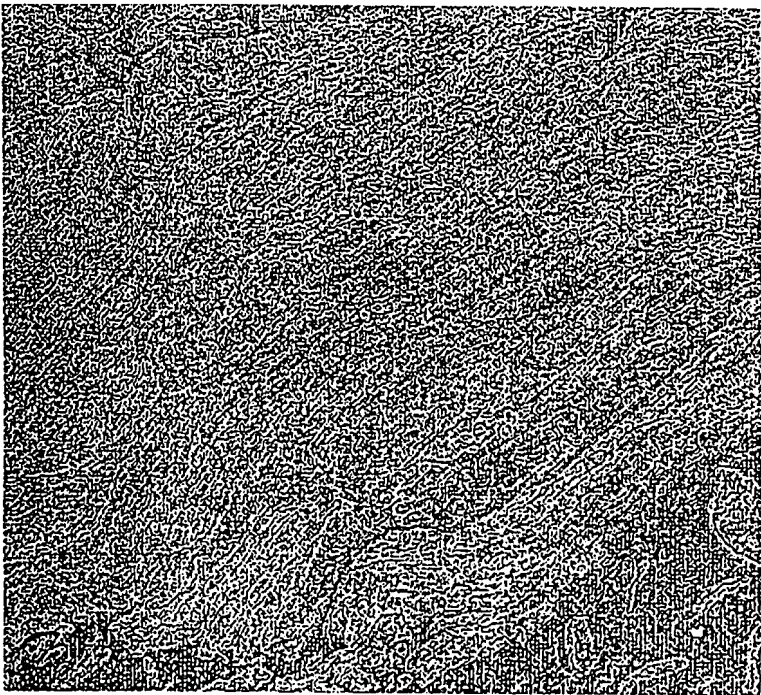


圖 12

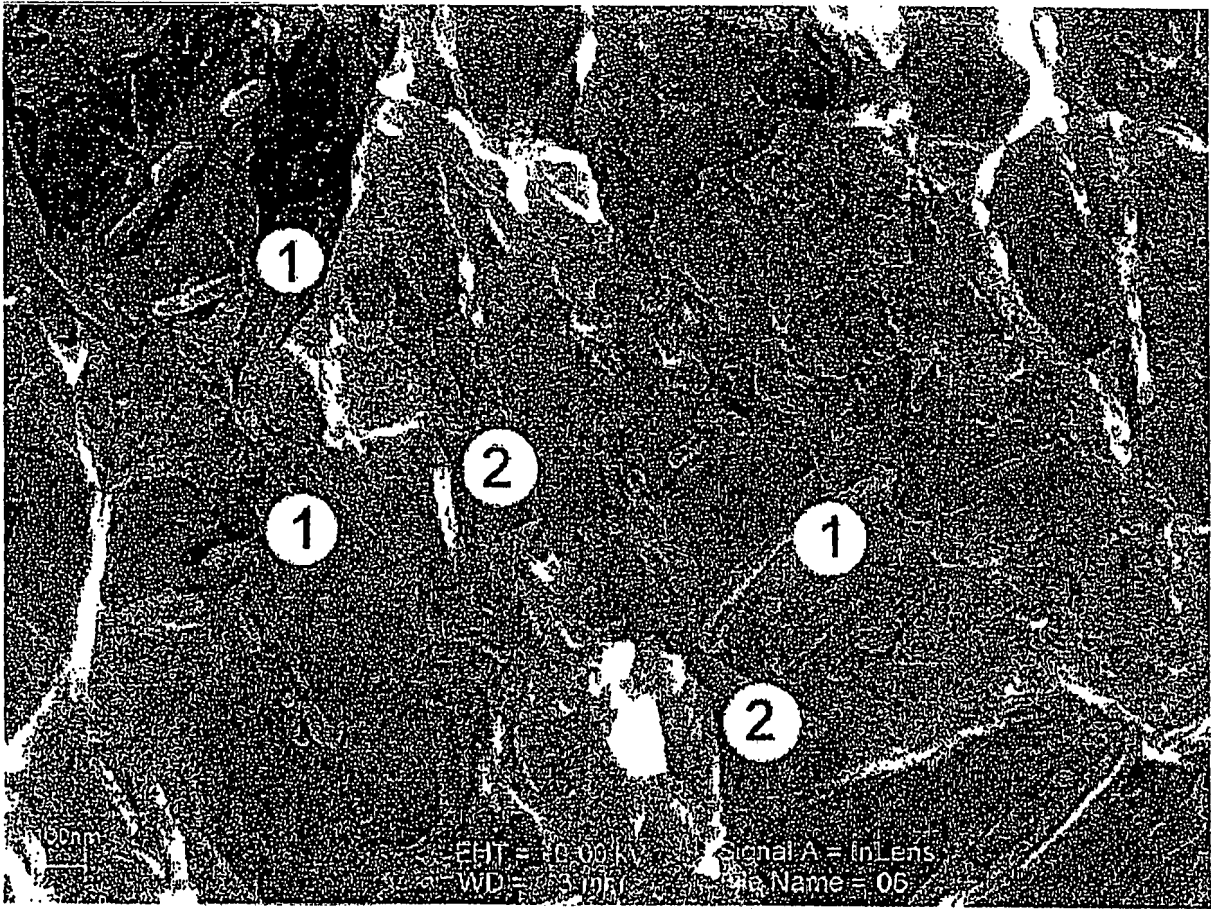
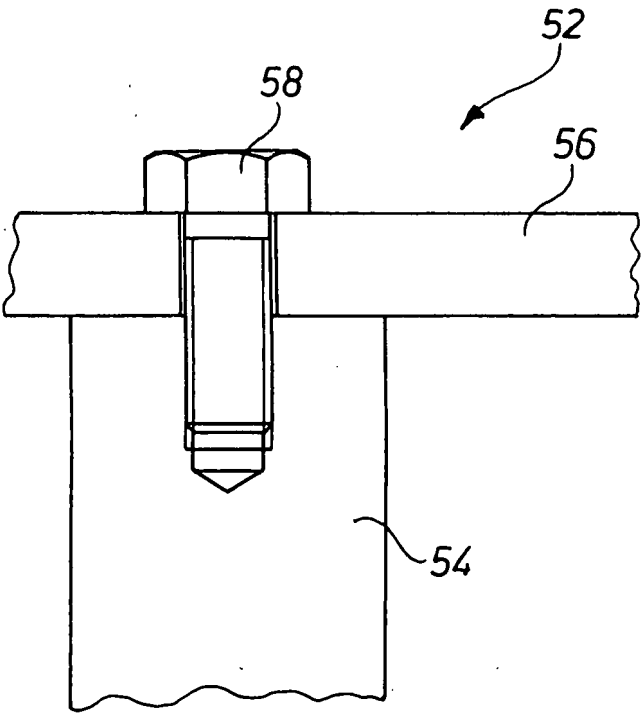


圖 13



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (13) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|---------------|
| 52 | 引擎 |
| 54 | 引擎零件；第一零件；引擎體 |
| 56 | 引擎零件；第二零件；圓筒頭 |
| 58 | 連接設施；螺絲 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無