

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 404 054**

(51) Int. Cl.:

**C22C 47/14** (2006.01)  
**C22C 49/14** (2006.01)  
**C01B 31/02** (2006.01)  
**C22C 49/06** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2010 E 10702252 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2396441**

---

(54) Título: **Un método de conexión, un procedimiento de fabricación del mismo y una conexión de material**

(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:  
**23.05.2013**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**ZOZ, HENNING;**  
**DVORAK, MICHAEL y**  
**ADAMS, HORST**

(74) Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 404 054 T3**

---

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Un medio de conexión, un procedimiento de fabricación del mismo y una conexión de material

### **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un medio de conexión fabricado de metal y, en particular, de un metal ligero tal como Al, Mg, Cu, Ti o una aleación que comprende uno o más de los mismos. La invención también se refiere a un procedimiento para producir el mismo y a una conexión de material mediante el empleo del medio de conexión.

### **Antecedentes de la técnica**

Existe una demanda continua en la técnica por medios de conexión tales como tornillos, pernos, bisagras o remaches. En muchas aplicaciones, el medio de conexión ideal tendría un bajo peso, una alta resistencia, tal como una alta dureza Vickers y una alta resistencia a la tracción, una estabilidad a altas temperaturas y una alta resistencia a la corrosión.

Desafortunadamente, en la actualidad, ninguno de los medios de conexión conocidos proporciona todas las anteriores características ventajosas; en cambio, los medios de conexión de la técnica anterior siempre se asemejarán a un cierto compromiso a este respecto. Por ejemplo, en algunos casos, para la fabricación de medios de conexión, se usan aleaciones basadas en Al debido a su bajo peso. Por desgracia, muchas aleaciones de Al de alta resistencia tienen una resistividad a la corrosión inferior y, a menudo, no se pueden anodizar. Además, muchas aleaciones de aluminio de alta resistencia necesitan un tratamiento térmico para obtener las propiedades mecánicas deseadas, que a menudo sólo serán permanentes en intervalos de temperaturas relativamente limitados. Esto es especialmente importante, ya que el deterioro de las propiedades mecánicas tras un uso a altas temperaturas es irreversible.

La reducida estabilidad a la temperatura de tales aleaciones de aluminio de alta resistencia también implica que, a menudo, sólo se pueden procesar en frío o mediante mecanizado. Desafortunadamente, en el procesado en frío, se acumulan tensiones dentro de la matriz de metal que se han de reducir mediante un procesamiento térmico. Es más, durante el procesamiento térmico, no se puede garantizar la consistencia dimensional de las piezas de alta precisión. Por otro lado, la fabricación de medios de conexión tales como tornillos mediante mecanizado no sólo es muy costosa, sino que además conduce a las desfavorables distribuciones geométricas de la tensión que, a menudo, conducen a una disminución de la resistencia con respecto a las fuerzas de corte.

Por consiguiente, la mayoría de las aleaciones de aluminio de resistencia más elevada no son adecuadas para los medios de conexión, su producción es costosa y todavía se han de proteger contra la corrosión.

Por otra parte, se conoce una serie de aleaciones de Al resistentes a la corrosión basadas en el refuerzo por solubilización de la fase sólida, tales como la serie Al1xxx, Al3xxx y Al5xxx según la norma EN 573-3/4 que, por lo general, también se pueden anodizar. Sin embargo, las resistencias mecánicas de estas aleaciones son bastante bajas y sólo se pueden aumentar en límites reducidos mediante el endurecimiento por medios mecánicos.

Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar un medio de conexión que sea de un peso ligero, resistente a la corrosión y tenga una alta resistencia mecánica, en particular, una alta dureza Vickers y una elevada resistencia a la tracción.

Es también un objeto de la invención proporcionar un procedimiento de fabricación de dicho medio de conexión que sea adecuado para la producción en serie a un coste más bien moderado.

### **Resumen de la invención**

Para satisfacer los objetos anteriores, se proporciona un medio de conexión fabricado de metal y, en particular, de un metal ligero tal como Al, Mg, Cu, Ti, o una aleación que comprende uno o más de los mismos, que es de un material compuesto de dicho metal reforzado con nanopartículas, en particular, NTC, en el que el metal reforzado tiene una microestructura que comprende cristalitos de metal al menos parcialmente separados por nanopartículas. En la presente memoria, el compuesto comprende preferiblemente cristalitos metálicos que tienen un tamaño en un intervalo de 1 nm a 100 nm, preferiblemente, de 10 nm a 100 nm, o en un intervalo de más de 100 nm y hasta 200 nm.

A continuación, con el fin de simplificar, se hará referencia específicamente a los NTC como dichas nanopartículas. Sin embargo, se cree que también se podrían lograr efectos similares usando otros tipos de nanopartículas que tuvieran una alta relación de aspecto, en particular, nanopartículas inorgánicas tales como carburos, nitruros y silicurop. Así pues, cuando sea aplicable, toda divulgación hecha en la presente memoria con respecto a los NTC se contempla también con referencia a otros tipos de nanopartículas que tengan una alta relación de aspecto, sin necesidad de mencionarlas.

La estructura del material que constituye el medio de conexión tiene el nuevo y sorprendente efecto de que la microestructura de los cristalitos metálicos es estabilizada por las nanopartículas (NTC). En particular, se ha observado que, debido a un posicionamiento de los NTC a lo largo de los cristalitos metálicos de grano pequeño, preferiblemente, en la escala de los nanómetros, se puede suprimir un movimiento de dislocación, pudiendo ser las dislocaciones del metal estabilizadas por los NTC. Esta estabilización es muy eficaz debido a la relación extremadamente alta entre superficie y volumen de los cristalitos en la escala de los nanómetros. Además, si se usan aleaciones reforzadas mediante endurecimiento por solución sólida como componentes metálicos, las fases del cristal mixto o la solución sólida se pueden estabilizar mediante el acoplamiento o la imbricación con los NTC. Por consiguiente, en la presente memoria, este nuevo efecto observado que surge de cristalitos metálicos pequeños en combinación con NTC dispersados uniformemente y, preferiblemente, isotrópicamente se denomina "nanoestabilización" o "nanofijación". Un aspecto adicional de la nanoestabilización es que los NTC inhiben el crecimiento del grano de los cristalitos metálicos.

Aunque, como es evidente, la nanoestabilización es un efecto microscópico (o más bien nanoscópico), permite producir un material compuesto en forma de un producto intermedio para la posterior fabricación de un medio de conexión final a partir del mismo que tenga propiedades mecánicas macroscópicas sin precedentes. En primer lugar, el material compuesto tendrá una resistencia mecánica que será significativamente superior a la del componente de metal puro. Un efecto técnico aún más sorprendente es el aumento de la estabilidad a altas temperaturas del material compuesto, así como del medio de conexión producido a partir del mismo. Por ejemplo, se ha observado que debido a la nanoestabilización de los nanocristalitos por los NTC, se puede conservar una densidad de las dislocaciones y un aumento de la dureza asociado con la misma a temperaturas cercanas al punto de fusión de algunas de las fases del metal. Esto significa que los medios de conexión se pueden producir mediante procedimientos de procesamiento en caliente o de extrusión a temperaturas cercanas al punto de fusión de algunas de las fases del metal, preservando al mismo tiempo la resistencia mecánica y la dureza del compuesto. Por ejemplo, si el metal es aluminio o una aleación de aluminio, el experto en la técnica apreciará que el procesamiento en caliente podría ser una forma atípica de procesarlo, ya que éste normalmente compromete gravemente las propiedades mecánicas del aluminio. Sin embargo, debido a la nanoestabilización descrita anteriormente, se preservarán un aumento del módulo de Young y de la dureza incluso en el procesamiento en caliente. Por la misma razón, se puede usar el medio de conexión final formado a partir del compuesto nanoestabilizado como material de origen para aplicaciones a altas temperaturas, tales como motores o turbinas, en las que los metales ligeros suelen fallar debido a su falta de estabilidad a altas temperaturas.

En algunas realizaciones de la invención, las nanopartículas no sólo están separadas parcialmente entre sí por los NTC, sino que también hay algunos NTC contenidos o embebidos en cristalitos. Para explicarlo de manera gráfica, sería como un NTC sobresaliendo como un "pelo" de un cristalito. Se cree que estos NTC embebidos desempeñan un papel importante en la prevención del crecimiento del grano y la relajación interna, es decir, la prevención de una disminución de la densidad de dislocaciones cuando se aplica energía en forma de presión y/o calor al compactar el material compuesto. Mediante las técnicas mecánicas de aleación del tipo descrito a continuación, es posible producir cristalitos de un tamaño inferior a 100 nm con NTC embebidos. En algunos casos, dependiendo del diámetro de los NTC, puede ser más fácil embeber los NTC en cristalitos que varían entre 100 nm y 200 nm de tamaño. En particular, con el efecto de estabilización adicional para los NTC incrustados, se ha descubierto que la nanoestabilización también es muy eficaz para cristalitos de un tamaño entre 100 nm y 200 nm.

Respecto al aluminio como un componente metálico de los medios de conexión, la invención permite evitar los problemas encontrados actualmente con las aleaciones de Al. Aunque se conocen aleaciones de Al de alta resistencia tales como Al7xxx con cinc incorporado o Al8xxx con Li incorporado según la norma EN 573-3/4, por desgracia, el revestimiento de estas aleaciones mediante oxidación anódica resulta complicado. Además, si se combinan diferentes aleaciones de Al, debido a los distintos potenciales electroquímicos de las aleaciones implicadas, se puede producir corrosión en la región de contacto. Por otra parte, aunque las aleaciones de Al de las series 1xxx, 3xxx y 5xxx basadas en el endurecimiento por solución sólida se pueden revestir mediante oxidación anódica, tienen propiedades mecánicas relativamente escasas, una baja estabilidad ante la temperatura y sólo se pueden endurecer hasta un grado bastante reducido mediante el procesamiento en frío.

En contraste con esto, si se usa aluminio puro o una aleación de aluminio como el constituyente metálico del material compuesto del medio de conexión, se puede proporcionar un material compuesto basado en aluminio que, debido al efecto de nanoestabilización, tiene una resistencia y una dureza comparables con o incluso superiores a las de la aleación de aluminio de más resistencia disponible hoy en día, que también tiene una mayor resistencia a las altas temperaturas debido a la nanoestabilización y está abierta a la oxidación anódica. Si se usa una aleación de aluminio de alta resistencia como metal del material compuesto de la invención, la resistencia del compuesto puede ser incluso más elevada. Además, al ajustar adecuadamente el porcentaje de NTC del compuesto, se pueden ajustar las propiedades mecánicas hasta un valor deseado. Por lo tanto, se pueden fabricar materiales que tengan el mismo componente metálico, pero diferentes concentraciones de NTC y, por tanto, diferentes propiedades mecánicas, que tendrán el mismo potencial electroquímico y, por lo tanto, no serán propensos a la

corrosión cuando se conecten entre sí. Esto es diferente de la técnica anterior, en la que es necesario usar diferentes aleaciones cuando se necesitan diferentes propiedades mecánicas y, por consiguiente, la corrosión siempre es un problema cuando se ponen en contacto diferentes aleaciones.

La presente invención también proporciona una conexión de material que comprende una primera parte, una segunda parte y un medio de conexión que conecta la primera y la segunda parte, en la que al menos una de dichas primera y segunda parte comprende un metal o una aleación de metales. En muchas situaciones, será necesario que el medio de conexión tenga propiedades mecánicas diferentes, y en particular, superiores, en comparación con la primera y la segunda parte que se van a conectar mediante el mismo. Tradicionalmente, esto implicaría que el medio de conexión sería de un metal o una aleación de metales diferente del metal o de la aleación de metales de la primera y/o la segunda parte que tienen las propiedades mecánicas deseadas con el fin de compensar, por ejemplo, los diferentes coeficientes de dilatación térmica para la dos partes que se van a conectar. Sin embargo, ya que los potenciales químicos entre la primera y segunda parte y el del medio de conexión serán generalmente diferentes, el medio de conexión actuará como un elemento galvánico con respecto a las piezas, conduciendo así a la corrosión por contacto en presencia de un electrolito.

Por el contrario, dado que las propiedades mecánicas del medio de conexión de la invención se pueden ajustar por el contenido de nanopartículas, en muchos casos, es posible usar el mismo componente metálico en el medio de conexión que en las partes que se van a conectar mediante el mismo, sin dejar de obtener propiedades mecánicas adecuadas diferentes. De esta manera, es posible evitar de manera fiable la corrosión por contacto entre la primera y segunda parte por un lado y el medio de conexión, por el otro lado.

De hecho, no es necesario que el componente metálico de la primera y/o segunda parte y del medio de conexión son idénticos, sino que, en la práctica, bastará con que los respectivos potenciales químicos se diferencien en menos de 50 mV, preferiblemente, en menos de 25 mV entre sí.

En resumen, ya que en el medio de conexión de la invención, se puede controlar el contenido de nanopartículas en lugar del contenido de metal usado para ajustar las propiedades mecánicas deseadas, se puede hacer uso ventajosamente de este grado adicional de libertad para proporcionar conexiones de materiales empleando un medio de conexión que sea compatible con las partes que se van a conectar desde un punto de vista electroquímico sin dejar de proporcionar las propiedades mecánicas deseadas, que debido al contenido de nanopartículas pueden ser muy diferentes de las de las partes que se vayan a conectar.

De hecho, se ha descubierto que es posible variar la resistencia a la tracción y la dureza de una manera aproximadamente proporcional en un amplio intervalo con el contenido de NTC del material compuesto. Para metales ligeros como el aluminio, se ha encontrado que la dureza Vickers aumenta casi linealmente con el contenido de NTC. A un contenido de NTC por encima del aproximadamente 10,0% en peso, el material compuesto se vuelve extremadamente duro y quebradizo. Por consiguiente, en función de las propiedades mecánicas deseadas, será preferible un contenido de NTC del 0,5% al 10,0% en peso. En particular, un contenido de NTC en el intervalo del 2,0 al 9,0% es sumamente útil, ya que permite fabricar materiales compuestos de extraordinaria resistencia en combinación con las ventajas anteriormente mencionadas de nanoestabilidad, en particular, de estabilidad a altas temperaturas.

Como se ha explicado anteriormente, según un aspecto de la invención, las propiedades mecánicas del medio de conexión que conecta una primera y una segunda parte se pueden adaptar específicamente sin la necesidad de usar un componente metálico diferente, sino variando el contenido de nanopartículas. Por supuesto, también se puede aplicar el mismo principio con respecto las propias primera y segunda parte, cada una de las cuales puede ser de un material compuesto que comprenda un metal o una aleación de metales y nanopartículas, pudiendo ser las propiedades mecánicas de las dos partes diferentes debido a contenidos diferentes de nanopartículas. En una realización preferida, el valor numérico de las nanopartículas en peso de la primera y segunda parte difieren al menos en un 10%, preferiblemente, en al menos un 20% del mayor de dichos valores numéricos. Por lo tanto, si el porcentaje en peso de nanopartículas fuera del 5% para la primera parte y del 4% para la segunda parte, los valores numéricos de los porcentajes diferirían en un 20% del mayor de dichos valores numéricos.

Se puede llevar este concepto un paso más allá al proporcionar una parte integral hecha de un material compuesto de un metal o una aleación de metales reforzado por nanopartículas, en la que la concentración de las nanopartículas varía entre las diferentes regiones de la parte integral. Por ejemplo, si la parte fuera una placa, el contenido de nanopartículas podría aumentar de forma monótona en sentido longitudinal o transversal entre un primer y un segundo extremo de la placa, lo que significa que la placa tendría una mayor resistencia a la tracción o dureza Vickers en una región próxima a su segundo extremo, en comparación con una región próxima a su primer extremo.

Cabe señalar que los mismos materiales, las mismas propiedades mecánicas y los mismos procedimientos de fabricación descritos en la presente memoria en relación con el medio de conexión son igualmente aplicables a la

parte integral, sin necesidad de mencionarla. En particular, pueden ser igualmente aplicables el mismo tipo de material compuesto en polvo que se describirá a continuación y el mismo tipo de procedimientos de compactación del mismo con respecto a la parte integral, aunque la descripción explícita de los mismos se omita por razones de brevedad.

5 Cabe mencionar que los materiales del metal/NTC del compuesto en sí proceden, por ejemplo, de los documentos US 2007/0134496 A1, JP 2007/154 246 A, WO 2006/123 859 A1, WO 2008/052 642, WO 2009/010 297 y JP 2009/030 090. En la solicitud de prioridad PCT/EP2009/006 737, que se incluye en la presente memoria por referencia, se presenta una descripción detallada de los mismos.

10 Además, en la solicitud de prioridad PCT/EP2009/006 737 se ofrece una visión general frente a la técnica anterior con respecto a la producción de NTC, que se encuentra igualmente incluida en la presente memoria por referencia.

15 Cuando se van a fabricar los medios de conexión basados en un metal reforzado con NTC, hay un problema surgido en la técnica anterior que está relacionado con la posible exposición al manipular las NTC (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 de 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*, Parte 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).

20 Según una realización preferida, esto se puede minimizar, proporcionando el NTC en forma de un polvo de aglomerados de NTC enmarañados que tiene un tamaño medio lo suficientemente grande como para garantizar un fácil manejo debido a un bajo potencial de formación de polvo. En la presente memoria, preferiblemente, al menos un 95% de los aglomerados de NTC tienen un tamaño de partícula superior a 100 µm. Preferiblemente, el diámetro medio de los aglomerados de NTC es de entre 0,05 y 5 mm, preferiblemente, de entre 0,1 y 2 mm y, más preferiblemente, de entre 0,2 y 1 mm.

25 Por consiguiente, las nanopartículas que se van a procesar con el polvo de metal se pueden manejar fácilmente, minimizándose el potencial de exposición. Con aglomerados superiores a 100 µm, se pueden filtrar fácilmente a través de filtros estándar, y cabe esperar una baja formación de polvo respirable según la norma EN 15051-B. Además, el polvo formado por los aglomerados de este gran tamaño tiene una capacidad de vertido y una fluidez que permiten un fácil manejo del material de donde se obtienen los NTC.

30 Aunque, a primera vista, cabría esperar que podría ser difícil dispersar uniformemente los NTC a una escala nanométrica proporcionándolos a la vez en forma de aglomerados muy enmarañados a una escala milimétrica, los inventores han confirmado que, de hecho, es posible obtener una dispersión homogénea e isotópica en todo el compuesto mediante aleación mecánica, que es un procedimiento de deformación repetida, fracción y soldadura de las partículas metálicas y de NTC. De hecho, como se explicará a continuación con referencia a una realización preferida, la estructura enmarañada y el uso de grandes aglomerados de NTC incluso ayuda a preservar la integridad del NTC tras la aleación mecánica a altas energías cinéticas.

35 Además, la proporción entre la longitud y el diámetro de los NTC, también denominada relación de aspecto, es preferiblemente superior a 3, más preferiblemente, superior a 10 y lo más preferiblemente, superior a 30. De nuevo, una alta relación de aspecto de los NTC ayuda a la nanoestabilización de los cristalitos de metal.

40 En una realización ventajosa de la presente invención, al menos una fracción de los NTC tiene una estructura en espiral compuesta por una o más capas de grafito enrolladas, consistiendo cada capa de grafito en dos o más capas de grafeno superpuestas entre sí. Este tipo de nanotubos se describió por primera vez en el documento DE 10 2007 044 031 A1, que se ha publicado con posterioridad a la fecha de prioridad de la presente solicitud. Este nuevo tipo de estructura de NTC se denomina estructura "de múltiples espirales" para distinguirla de las estructuras "de una sola espiral" compuestas de una sola capa de grafeno enrollada. La relación entre los NTC de múltiples espirales y de una sola espiral es, por tanto, análoga a la relación entre los NTC cilíndricos monocapa o multicapa. Los NTC de múltiples espirales tienen una sección transversal en forma de espiral y comprenden típicamente 2 ó 3 capas de grafito con 6 a 12 capas de grafeno cada una.

45 Se ha descubierto que los NTC de múltiples espirales son extraordinariamente adecuados para la nanoestabilización anteriormente mencionada. Una de las razones es que los NTC de múltiples espirales tienden a no extenderse a lo largo de una línea recta, sino que tienden a tener una forma curvilínea o rizada, doblada múltiples veces, lo que también explica por qué tienden a formar grandes aglomerados de NTC muy enmarañados. Esta tendencia a formar una estructura curvilínea, doblada y enmarañada facilita la formación de una imbricación de redes tridimensionales con los cristalitos y la estabilización de los mismos.

55 Se cree que otra razón que explica por qué la estructura de múltiples espirales es tan adecuada para la

nanoestabilización es que cada capa tiende a desplegarse al doblar el tubo como las páginas de un libro abierto, formando así una estructura rugosa para la imbricación con los cristalitos que, a su vez, se cree que es uno de los mecanismos para la estabilización de defectos.

Además, puesto que las capas de grafeno y de grafito individuales del NTC de múltiples espirales son aparentemente de una topología continua desde el centro del NTC hacia la circunferencia sin huecos, de nuevo, esto permite una mejor y más rápida intercalación de materiales adicionales en la estructura tubular, puesto que hay más bordes abiertos disponibles formando una entrada para intercalarse en comparación con los NTC de una sola espiral según lo descrito en *Carbon* 34, 1996, 1301-03, o en comparación con los NTC que tienen una estructura de tipo cebolla según lo descrito en *Science* 263, 1994, 1744-47.

- 10 En una realización preferida, al menos una fracción de las nanopartículas son funcionalizadas, en particular, con rugosidades antes de la aleación mecánica. Cuando las nanopartículas están formadas por NTC multicapa o de múltiples espirales, la rugosidad se puede llevar a cabo haciendo que se rompa al menos la capa más externa de al menos algunos de los NTC sometiendo los NTC a una presión elevada, tal como a una presión de 5,0 MPa o superior, preferiblemente, a 7,8 MPa o superior, como se explicará a continuación con referencia a una realización 15 específica. Debido a la rugosidad de las nanopartículas, el efecto de imbricación con los cristalitos de metal y, por tanto, la nanoestabilización se aumenta aún más.

En una realización preferida, el procesamiento de las partículas metálicas y las nanopartículas se lleva a cabo para aumentar y estabilizar la densidad de las dislocaciones de los cristalitos por parte de las nanopartículas lo suficiente como para aumentar la dureza Vickers media del material compuesto hasta superar la dureza Vickers del metal 20 original en un 40% o superior, preferiblemente, en un 80% o superior.

También, el procesamiento se lleva a cabo para estabilizar las dislocaciones, es decir, suprimir el movimiento de dislocación y para suprimir el crecimiento del grano suficientemente, de manera que la dureza Vickers del medio de conexión formado por la compactación del polvo compuesto sea mayor que la dureza Vickers del metal original y, preferiblemente, superior al 80% de la dureza Vickers del polvo compuesto.

- 25 La alta densidad de dislocaciones se genera preferiblemente causando numerosos impactos de alta energía cinética con las bolas de un molino de bolas. Preferiblemente, en el molino de bolas, las bolas se aceleran hasta una velocidad de al menos 8,0 m/s, preferiblemente, al menos 11,0 m/s. Las bolas pueden interactuar con el material procesado mediante las fuerzas de corte, fricción y colisión, pero la contribución relativa de las colisiones a la energía mecánica total transferida al material por la deformación plástica aumenta al aumentar la energía cinética 30 de las bolas. Por consiguiente, se prefiere una alta velocidad de las bolas para causar una alta tasa de impactos de energía cinética que, a su vez, cause una alta densidad de dislocaciones en los cristalitos.

Preferiblemente, la cámara de molienda del molino de bolas es estacionaria y las bolas se aceleran mediante un movimiento de rotación de un elemento giratorio. Este diseño permite acelerar fácil y eficientemente las bolas hasta las velocidades anteriormente mencionadas de 8,0 m/s, 11,0 m/s o incluso velocidades mayores, conduciendo el elemento giratorio a una frecuencia de rotación suficiente de manera que las puntas del mismo se mueven a las velocidades anteriormente mencionadas. Esto se diferencia, por ejemplo, de los molinos de bolas ordinarios, que tienen un tambor giratorio, o los molinos planetarios de bolas, en los que la velocidad máxima de las bolas es típicamente sólo de 5 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 usar el mismo diseño para molinos de 40 bolas de tamaños muy diferentes, desde molinos de laboratorio hasta molinos para aleaciones mecánicas de alto rendimiento a escala industrial.

Preferiblemente, el eje del elemento giratorio está orientado horizontalmente, de modo que se reduce hasta un mínimo la influencia de la gravedad, tanto en las bolas como en el material procesado.

- 45 En una realización preferida, las bolas tienen un diámetro pequeño de 3,0 a 8,0 mm, preferiblemente, de 4,0 a 6,0 mm. A este pequeño diámetro de las bolas, las zonas de contacto entre las bolas tienen casi forma de punto, lo que conduce a presiones de deformación muy elevadas que, a su vez, facilitan la formación de una alta densidad de dislocaciones en el metal.

El material preferido de las bolas es acero,  $ZiO_2$  o  $ZiO_2$  estabilizado con itria.

- 50 La calidad de la aleación mecánica también dependerá del grado de llenado de la cámara de molienda con las bolas, así como de la proporción de las bolas y el material procesado. Se pueden obtener buenos resultados en la aleación mecánica si el volumen ocupado por las bolas se corresponde aproximadamente con el volumen de la cámara no alcanzada por el elemento giratorio. Así pues, el grado de llenado de las bolas se selecciona preferiblemente de modo que el volumen  $V_b$  ocupado por las bolas corresponde a  $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ , 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 55 de molienda en la dirección axial del rotor. Además, la proporción del material procesado, es decir, (metal +

nanopartículas) / bolas en peso es, preferiblemente, de entre 1:7 y 1:13.

Si bien la molienda de alta energía cinética es ventajosa con respecto al aumento de la densidad de las dislocaciones en los cristalitos de metal, en la práctica, las altas energías cinéticas conducen a dos problemas graves. El primer problema es que muchos metales, debido a su ductilidad, tenderán a adherirse a las bolas, las paredes de la cámara o al elemento giratorio y, por lo tanto, no se seguirán procesando. Esto sucede especialmente con los metales ligeros tales como el Al. Por consiguiente, la parte del material que no se procesa completamente no tendrá la calidad deseada para el material compuesto de metal y NTC nanoestabilizado, y la calidad de los productos formados a partir del mismo puede ser deficiente en algunas zonas, lo que puede conducir a la rotura o al fallo del artículo final. Por consiguiente, es de gran importancia que todo el material se procese completamente y de manera uniforme.

El segundo problema que se encuentra al procesar a altas energías cinéticas es que los NTC se pueden desgastar o destruir hasta el punto de que el efecto de imbricación con los cristalitos de metal, es decir, el nanoestabilización se deje de producir.

Para superar estos problemas, en una realización preferida de la invención, el procesamiento del metal y los NTC comprende una primera y una segunda etapa, de manera que en la primera etapa de procesamiento se procesa la mayor parte o todo el metal y, en la segunda etapa, se añaden los NTC, y se procesan simultáneamente el metal y los NTC. Por consiguiente, en la primera etapa, se puede moler el metal a una energía cinética elevada hasta un tamaño de los cristalitos de 100 nm o inferior antes de añadir los NTC, con el fin de no desgastar los NTC en esta etapa de molienda. En consecuencia, la primera etapa se lleva a cabo durante un tiempo adecuado para generar cristalitos metálicos que tengan un tamaño medio en el intervalo de 1 a 100 nm que, en una realización, se encontró que era un tiempo de 20 a 60 minutos. A continuación, se lleva a cabo la segunda etapa durante un tiempo suficiente para provocar una estabilización de la nanoestructura de los cristalitos, que típicamente puede suponer sólo de 5 a 30 min. Esta breve duración de la segunda etapa es suficiente para realizar la aleación mecánica de los NTC y el metal y, por lo tanto, dispersar homogéneamente los NTC por la matriz de metal, sin destruir demasiado los NTC.

Para evitar la adherencia del metal durante la primera etapa, se ha demostrado que es muy eficaz añadir algunos NTC ya durante la primera etapa, que pueden servir entonces como un agente de molienda que evite la adherencia del componente metálico. Esta fracción de NTC se sacrificará, ya que será completamente triturada y no tendrá ningún efecto nanoestabilizador notable. Por consiguiente, la fracción de NTC añadida en la primera etapa se mantendrá lo más pequeña posible siempre y cuando evite la adherencia del constituyente metálico.

En una realización preferida adicional, durante el procesamiento, la velocidad de rotación del elemento giratorio se eleva y se baja cíclicamente. Esta técnica se describe, por ejemplo, en el documento DE 196 35 500 y se denomina "operación en ciclos". Se ha descubierto que mediante la realización del procesamiento con ciclos alternos de mayores y menores velocidades de rotación del elemento giratorio, se puede evitar de manera muy eficaz la adherencia del material durante el procesamiento. La operación en ciclos, que es de por sí conocida, por ejemplo, por la patente anteriormente mencionada, ha demostrado ser muy útil para la aplicación específica de la aleación mecánica de un metal y los NTC.

El procedimiento de fabricación del medio de conexión también puede comprender la fabricación de NTC en forma de polvo de NTC como material de partida. El procedimiento puede comprender una etapa de producción del polvo de NTC por deposición catalítica en fase vapor de carbono (CVD) usando un o más de un grupo que consiste en acetileno, metano, etano, etileno, butano, buteno, butadieno y benceno como donante de carbonos. Preferiblemente, 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 NTC con un alto rendimiento, lo que permite una producción a escala industrial. Preferiblemente, la etapa de producción del polvo de NTC comprende una etapa de descomposición catalítica de hidrocarburo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) a una temperatura de 500°C a 1.000°C, con el uso de un catalizador que comprende Mn y Co en una proporción molar en un intervalo de 2:3 a 3:2. Con la elección de este catalizador, temperatura y donante de carbonos, se pueden producir NTC a un alto rendimiento y, en particular, en forma de aglomerados de gran tamaño y con la morfología de múltiples espirales preferida.

#### **Breve descripción de las figuras**

- 50 Fig. 1 es un diagrama esquemático que ilustra el sistema de producción de NTC de alta calidad.
- Fig.2 es un dibujo que muestra esquemáticamente la generación de aglomerados de NTC de partículas aglomeradas de catalizador primario.
- Fig. 3 es una imagen de microscopio electrónico (SEM) de un aglomerado de NTC.
- Fig. 4 es una vista en primer plano del aglomerado de NTC de la Fig. 3, que muestra NTC muy

enmarañados.

- Fig. 5 es una gráfica que muestra la distribución de los tamaños de los aglomerados de NTC obtenidos con el sistema de producción mostrado en la Fig. 1
- Fig. 6a es una imagen de SEM de aglomerados de NTC antes de la funcionalización.
- 5 Fig. 6b es una imagen de SEM de los mismos aglomerados de NTC tras la funcionalización.
- Fig. 6c es una imagen de SEM que muestra un solo NTC tras la funcionalización.
- Fig. 7 es un diagrama esquemático que muestra el sistema de atomización por pulverización de aleaciones líquidas en una atmósfera inerte.
- 10 Fig. 8a y 8b muestran las vistas transversales del lado y el extremo respectivamente de un molino de bolas diseñado para una molienda de alta energía.
- Fig. 9 es un diagrama conceptual que muestra el mecanismo de aleación mecánica por molienda de alta energía.
- Fig. 10 es un diagrama que muestra la frecuencia de rotación del rotor HEM frente al tiempo en un modo de funcionamiento cíclico.
- 15 Fig. 11a muestra la nanoestructura de un compuesto de la invención en una sección a través de una partícula de compuesto.
- Fig. 11b muestra, en comparación con la Fig. 11a, una vista transversal similar para el material compuesto como se conoce a partir de los documentos WO 2008/052642 A1 y WO 2009/010297 A1.
- 20 Fig. 12 muestra una imagen de SEM del material compuesto según una realización de la invención en el que los NTC están embebidos en cristalitos de metal.
- Fig. 13 muestra un diagrama esquemático de una conexión de material empleando un medio de conexión según una realización de la invención.
- Fig. 14 muestra un diagrama esquemático de una conexión de material entre cuatro partes fabricadas con materiales compuestos de metal reforzado por diferentes concentraciones de nanopartículas conectados por el medio de conexión según una realización de la presente invención.
- 25 Fig. 15 muestra un diagrama esquemático de una parte integral fabricada con metal reforzado por nanopartículas, en el que la concentración de las nanopartículas varía entre las diferentes regiones de la parte integral.

#### Descripción de una realización preferida

- 30 Con el fin de facilitar la comprensión de los principios de la invención, a continuación, se hará referencia a la realización preferida ilustrada en las figuras, y se usará terminología específica para describir la misma. Sin embargo, se ha de entender que no se pretende limitar de ningún modo el alcance de la invención mediante la misma, estando contempladas las alteraciones y otras modificaciones del medio de conexión, procedimiento y uso, así como las aplicaciones adicionales de los principios de la invención ilustrados en la misma como normalmente les ocurrirá, ahora o en el futuro, a los expertos en la técnica a la que se refiere la invención.

35 A continuación, se resume una estrategia del procesamiento de fabricación del medio de conexión según una realización de la invención. Para ello, se explicará un procedimiento de producción de los materiales constituyentes y de producción de un material compuesto a partir de los materiales constituyentes. Además, se tratarán diferentes formas de compactar el material compuesto para formar un medio de conexión o una pieza bruta para un medio de conexión.

40 En la realización preferida, la estrategia de procesamiento comprende las siguientes etapas:

- 1.) producción de NTC de alta calidad,
- 2.) funcionalización de los NTC,
- 3.) atomización por pulverización de metal líquido o aleaciones líquidas en una atmósfera inerte,
- 45 4.) molienda de alta energía de los polvos metálicos,

- 5.) dispersión mecánica de NTC en el metal mediante aleación mecánica,
- 6.) compactación de los polvos de compuesto de metal-NTC para formar el medio de conexión o las piezas brutas del mismo y
- 7.) procesamiento adicional del medio de conexión o de las piezas brutas compactados.

5 A continuación, se describen detalladamente las realizaciones preferidas de las etapas anteriores. Además, se mostrará más adelante una conexión de material empleando un medio de conexión así producido.

#### 1. Producción de los NTC de alta calidad

10 En la Fig. 1, se muestra un sistema 10 de producción de NTC de alta calidad mediante CVD en un reactor de lecho fluidizado 12. El reactor 12 se calienta mediante un medio de calentamiento 14. El reactor 12 tiene una entrada inferior 16 para la introducción de gases inertes y gases reactivos, una abertura de descarga superior 18 para la descarga del nitrógeno, gas inerte y subproductos del reactor 12, una entrada del catalizador 20 para introducir un catalizador y una abertura de descarga de NTC 22 para la descarga de los NTC formados en el reactor 12.

15 En una realización preferida, los NTC del tipo de múltiples espirales se producen mediante un procedimiento como el conocido por el documento DE 10 2007 044 031 A1, que se ha publicado con posterioridad a la fecha de prioridad de la presente solicitud y cuyo contenido íntegro se incluye en la presente solicitud por referencia.

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

20 A continuación, se introduce un catalizador por la entrada de catalizador 20. En la presente memoria, el catalizador es preferiblemente un catalizador de metal de transición basado en Co y Mn, en el que la proporción molar entre el Co y el Mn es de entre 2:3 y 3:2.

A continuación, se introduce un gas reactivo por la entrada inferior 16, que comprende un gas de hidrocarburo como donante de carbono y un gas inerte. En la presente memoria, el gas de hidrocarburo comprende preferiblemente hidrógenos de carbono C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. La proporción entre el gas reactivo y el gas inerte puede ser de aproximadamente 9:1.

25 El carbono depositado en forma de NTC se descarga en la abertura de descarga de NTC 22.

El material catalizador se muele típicamente hasta un tamaño de 30 a 100 µm. Como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2, se puede aglomerar un número de partículas de catalizador primario y el carbono se deposita mediante CVD sobre las superficies de las partículas del catalizador de modo que se desarrollan NTC. Segundo el procedimiento de producción preferido de la invención, los NTC forman aglomerados de largas fibras enmarañadas tras su crecimiento, como se muestra esquemáticamente en la mitad derecha de la Fig. 2. Al menos una parte del catalizador se mantendrá en el aglomerado de NTC. Sin embargo, debido al crecimiento muy rápido y eficaz de los NTC, el contenido de catalizador de los aglomerados se volverá insignificante, como el contenido de carbono de los aglomerados eventualmente puede ser superior al 95%, y en algunas realizaciones, incluso superior al 99%.

35 En la Fig. 3, se muestra una imagen de SEM de un aglomerado de NTC formado de esta manera. El aglomerado es de un tamaño muy grande, del orden de los nanómetros, con un diámetro de más de 1 mm. La Fig. 4 muestra una imagen ampliada del aglomerado de NTC, en el que se puede observar una multitud de NTC muy enmarañados con una elevada relación de longitud a diámetro. Como se puede ver en la Fig. 4, los NTC tienen una forma "rizada", ya que cada NTC sólo tiene secciones rectas relativamente cortas con numerosos ángulos y curvas entre ellas. Se

40 cree que este rizado está relacionado con la estructura peculiar de los CNT, que se denomina "estructura de múltiples espirales" en la presente memoria. La estructura de múltiples espirales es una estructura compuesta de una o más capas de grafito enrolladas, en la que cada capa de grafito consiste en dos o más capas de grafeno superpuestas entre sí. Esta estructura se publicó por primera vez en el documento DE 10 2007 044 031 A1 publicado tras la fecha de prioridad de la presente solicitud.

45 La siguiente Tabla 1 resume las propiedades características de los NTC de múltiples espirales de alta pureza que se han producido con el sistema de la Fig. 1.

Tabla 1

Propiedades	Valor	Unidad	Procedimiento
<b>Pureza del C</b>	> 95	% en peso	incineración
<b>Carbono amorfo libre</b>	-	% en peso	TEM
<b>Diámetro exterior medio</b>	~13	nm	TEM
<b>Diámetro interior medio</b>	~4	nm	TEM
<b>Longitud</b>	1→10	μm	SEM
<b>Densidad aparente</b>	130-150	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 60

5 Se hace notar que los NTC tienen una pureza del C considerablemente alta de más del 95% en peso. Además, el diámetro exterior medio es de sólo 13 nm a una longitud de 1 a 10 μm, es decir, los NTC tienen una relación de aspecto muy alta. Una característica notable es la alta densidad aparente en un intervalo de 130 a 150 kg/m<sup>3</sup>. Esta alta densidad aparente facilita enormemente la manipulación del polvo de aglomerado de los NTC, y permite un vertido fácil y un almacenamiento eficiente del mismo. Esto es de gran importancia cuando se trata de la aplicación del material compuesto para la fabricación de los medios de conexión a escala industrial.

10 Los aglomerados de NTC con las propiedades de la Tabla 1 se pueden producir rápida y eficazmente con un alto rendimiento. Incluso hoy en día el solicitante ya tiene la capacidad para producir 60 toneladas de este tipo de aglomerados de NTC al año.

La Tabla 2 resume las mismas propiedades para un aglomerado de NTC de una pureza muy alta que el solicitante también es capaz de producir, aunque a una capacidad inferior.

Tabla 2

Propiedades	Valor	Unidad	Procedimiento
<b>Pureza del C</b>	> 99	% en peso	incineración
<b>Carbono amorfo libre</b>	-	% en peso	TEM
<b>Diámetro exterior medio</b>	~13	nm	TEM
<b>Diámetro interior medio</b>	~4	nm	TEM
<b>Longitud</b>	1→10	μm	SEM
<b>Densidad aparente</b>	140-230	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 60

15 La Fig. 5 muestra una gráfica de la distribución de los tamaños de partícula de los aglomerados de NTC. El eje de abscisas representa el tamaño de partícula en μm, mientras que el de ordenadas representa el contenido volumétrico acumulativo. Como se puede ver en el diagrama de la Fig. 5, la casi la totalidad de los aglomerados de NTC tiene un tamaño superior a 100 μm. Esto significa que se puede filtrar la práctica totalidad de los aglomerados NTC a través de filtros estándar. Estos aglomerados de NTC tienen una baja formación de polvo respirable según la norma EN 15051-B. Por lo tanto, los aglomerados de NTC extraordinariamente grandes usados en la realización preferida de la invención permiten un manejo fácil y seguro de los NTC que, a su vez, es de mayor importancia cuando se trata de la transferencia de la tecnología del laboratorio a la escala industrial. También, debido al gran tamaño de los aglomerados de NTC, el polvo de NTC se puede verter bien, lo que también facilita enormemente la manipulación. Por lo tanto, los aglomerados de NTC permiten combinar las propiedades macroscópicas de manejo con las características materiales nanoscópicas.

## 2. Funcionalización de los NTC

En una realización preferida, los NTC se funcionalizan antes de realizar la aleación mecánica. El propósito de la funcionalización es el de tratar los NTC de manera que se aumente la nanoestabilización de los cristalitos de metal en el material compuesto. En la realización preferida, esta funcionalización se consigue mediante la rugosidad de la superficie de al menos parte de los NTC.

En la presente memoria, los aglomerados de NTC como los mostrados en la Fig. 6a se someten a una alta presión de 100 kg/cm<sup>2</sup> (9,8 MPa). Al ejercer esta presión, como se muestra en la Fig. 6b, se mantiene la estructura del aglomerado como tal, es decir, los NTC funcionalizados todavía están presentes en forma de aglomerados que conservan las ventajas mencionadas anteriormente con respecto a una baja formación de polvo respirable y un manejo más sencillo. También, se descubrió que aunque los NTC conservan la misma estructura interna, la capa o capas más externas explotan o se rompen, desarrollando así una superficie áspera, como se muestra en la Fig. 6c. Con la superficie rugosa, aumenta el efecto de imbricación entre los NTC y los cristalitos, lo que, a su vez, aumenta el efecto de nanoestabilización.

## 3. Generación de polvo metálico mediante atomización

En la Fig. 7, se muestra un sistema 24 para la generación de un polvo metálico mediante atomización. El sistema 24 comprende un recipiente con medio de calentamiento en el que se funde un metal o aleación de metales que se va a usar como constituyente del material compuesto. El metal líquido o la aleación se vierte a una cámara 30 y se fuerza mediante gas de conducción de argón, representado por una flecha 32, a través de una boquilla 34 hacia una cámara 36 que contiene un gas inerte. En la cámara 36, se apaga el pulverizado de metal líquido que sale de la boquilla 34 con un gas de extinción de argón 38, de modo que las gotitas de metal solidifican rápidamente y forman un polvo de metal 40 que se acumula sobre el suelo de la cámara 36. Este polvo forma el constituyente de metal del material compuesto usado para la fabricación del medio de conexión según una realización de la invención.

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

Para formar el material compuesto a partir de los NTC producidos como se describe en el apartado 1 y funcionalizados como se describe en el apartado 2 y a partir del polvo metálico producido como se describe en el apartado 3, es necesario dispersar los NTC en el metal. En la realización preferida, esto se realiza mediante una aleación mecánica llevada a cabo en un molino de alta energía 42, que se muestra en una vista transversal lateral de la Fig. 8a y una vista transversal terminal de la Fig. 8b. El molino de alta energía 42 comprende una cámara de molienda 44 en la que está dispuesto un elemento giratorio 46 que tiene una serie de brazos giratorios 48, de manera que el eje giratorio se extiende horizontalmente. Si bien esto no se muestra en la vista esquemática de la Fig. 8, el elemento giratorio 46 está conectado a un medio de accionamiento para ser accionado a una frecuencia de rotación de hasta 1.500 rpm o incluso superior. En particular, el elemento giratorio 46 se puede accionar a una velocidad de rotación que permita que las puntas situadas radialmente hacia el exterior de cada brazo 48 adquieran una velocidad de al menos 8,0 m/s, preferiblemente, de más de 11,0 m/s con respecto a la cámara de molienda 44, que se mantiene estacionaria. Aunque no se muestra en la Fig. 8, se proporciona una multitud de bolas en la cámara de molienda 44 como miembros de molienda. La Fig. 9, que se describirá más detalladamente a continuación, permite observar de cerca las dos bolas 50. En el presente ejemplo, las bolas están fabricadas de acero y tienen un diámetro de 5,1 mm. Alternativamente, las bolas 50 podrían ser de ZrO<sub>2</sub> o dicho ZrO<sub>2</sub> estabilizado con itria.

El grado de llenado de las bolas en el molino de alta energía 42 se selecciona de manera que el volumen ocupado por las bolas corresponda al volumen de la cámara de molienda 44 que se encuentra fuera del volumen cilíndrico que se puede alcanzar por los brazos giratorios 48. En otras palabras, el volumen  $V_b$  ocupado por las bolas corresponde a  $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l$ , en la que  $V_c$  es el volumen de la cámara de molienda 44,  $r_R$  es el radio de los brazos giratorios 48 y  $l$  es la longitud de la cámara de molienda 44 en dirección axial. En los documentos DE 196 35 500, DE 43 07 083 y DE 195 04 540 A1, se divulan molinos de bolas de alta energía similares.

El principio de la aleación mecánica se explica con referencia a la Fig. 9. La aleación mecánica es un procedimiento en el que las partículas de polvo 52 se tratan mediante la deformación repetida, la fractura y la soldadura por colisiones de alta energía de bolas de molienda 50. Durante la aleación mecánica, se destruyen los aglomerados de NTC y se fragmentan las partículas de polvo de metal, y mediante este procedimiento, los NTC individuales se dispersan en la matriz de metal. Como la energía cinética de las bolas depende cuadráticamente de la velocidad, es un objeto primordial acelerar las bolas hasta velocidades muy altas de 10 m/s o incluso superiores. Los inventores han analizado la cinética de las bolas usando cinematografía estroboscópica de alta velocidad y pudieron confirmar que la velocidad relativa máxima de las bolas corresponde aproximadamente a la velocidad máxima de las puntas de los brazos giratorios 48.

Aunque en todos los tipos de molinos de bolas, los medios procesados se someten a fuerzas de colisión, fuerzas de

corte y fuerzas de fricción, a altas energías cinéticas, aumenta la cantidad relativa de energía transferida por colisión. En el marco de la presente invención, se prefiere que de todo el trabajo mecánico aplicado a los medios procesados, la contribución relativa de las colisiones sea lo más alta posible. Por esta razón, el molino de bolas de alta energía 42 mostrado en la Fig. 8 es ventajoso frente a los molinos de bolas de tambor habituales, los molinos planetarios de bolas o los molinos Attritor, ya que la energía cinética de las bolas que se puede alcanzar es mayor. Por ejemplo, en un molino de bolas planetario o en un molino Attritor, la velocidad relativa máxima de las bolas es típicamente de 5 m/s o menor. En un molino de bolas de tambor, en el que las bolas se ponen en movimiento mediante la rotación de la cámara de molienda, la velocidad máxima de las bolas dependerá tanto de la velocidad de rotación como del tamaño de la cámara de molienda. A bajas velocidades de rotación, las bolas se mueven en el denominado "modo de cascada", en el que dominan las fuerzas de fricción y corte. A mayores frecuencias de rotación, el movimiento de la bola entra en el denominado "modo de catarata", en el que las bolas se aceleran debido a la gravedad en un modo de caída libre y, en consecuencia, la velocidad máxima dependerá del diámetro del molino de bolas. Sin embargo, incluso para los molinos de bolas de tambor más grandes disponibles, la velocidad máxima difícilmente superará los 7 m/s. Por consiguiente, se prefiere el diseño HEM con una cámara de molienda estacionaria 44 y un elemento giratorio accionado 46 como se muestra en la Fig. 8.

El procesamiento del polvo de metal a altas energías cinéticas tiene dos efectos que se relacionan con el refuerzo del material compuesto. El primer efecto es una disminución del tamaño de los cristalitos. Según la ecuación de Hall-Petch, el límite elástico  $\sigma_y$  aumenta de manera inversamente proporcional a la raíz cuadrada del diámetro de

los cristalitos  $d$ , es decir:  $\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}}$ , en la que  $K_y$  es una constante del material y  $\sigma_0$  es el límite elástico del

20 cristal perfecto  $\sigma_0$ , en otras palabras, la resistencia del cristal perfecto al movimiento de dislocación. Por consiguiente, al disminuir el tamaño de los cristalitos, se puede aumentar la resistencia del material.

El segundo efecto sobre el metal debido a la colisión de alta energía es un efecto de endurecimiento debido a un aumento de la densidad de las dislocaciones en los cristalitos. Las dislocaciones se acumulan, interactúan entre sí y sirven como puntos de fijación u obstáculos que impiden de manera significativa su movimiento. De nuevo, esto 25 conduce a un aumento del límite elástico  $\sigma_y$  del material y a una posterior disminución de la ductilidad.

Matemáticamente, la relación entre el límite elástico  $\sigma_y$  y la densidad de dislocaciones  $\rho$  se puede expresar de la siguiente manera:

$$\sigma_y = G \cdot \alpha \cdot b \cdot \sqrt{\rho}, \text{ en la que } G \text{ es el módulo de cizallamiento, } b \text{ es el vector de Burger y } \alpha \text{ es una constante específica del material.}$$

30 Sin embargo, muchos metales, en particular, metales ligeros como el aluminio tienen una ductilidad muy alta, lo que dificulta el procesamiento mediante molienda de alta energía. Debido a la alta ductilidad, el metal puede tender a pegarse a la pared interior de la cámara de molienda 44 o al elemento giratorio 46 y, por lo tanto, a no poderse moler completamente. Tal adherencia se puede contrarrestar con el uso de aditivos de molienda tales como ácidos de estearina o similares. En el documento WO 2009/010297 de los mismos inventores, se explicó que el propio 35 NTC puede actuar como agente de molienda que evite la adherencia del polvo metálico. Sin embargo, cuando se muelen simultáneamente el polvo metálico y el NTC a una energía suficiente y durante un tiempo suficiente como para disminuir el tamaño de los cristalitos de metal hasta 100 nm o menos, los NTC tenderán a dañarse hasta un grado en el que la nanoestabilización prevista se vea enormemente comprometida.

40 Según una realización preferida, la molienda de alta energía se realiza, por tanto, en dos etapas. En una primera etapa, se procesan el polvo de metal y sólo una fracción del polvo de NTC. Esta primera etapa se lleva a cabo durante un tiempo adecuado para generar cristalitos metálicos que tengan un tamaño medio inferior a 200 nm, preferiblemente, inferior a 100 nm, típicamente, de 20 a 60 min. En esta primera etapa, se añade una cantidad mínima de NTC que permitirá evitar la adherencia del metal. Estos NTC se sacrifican como agente de molienda, es decir, no tendrán un efecto de nanoestabilización significativo en el material compuesto final.

45 En una segunda etapa, se añade el resto de NTC y se realiza la aleación mecánica de los NTC y del metal. En esta fase, es necesario descomponer los aglomerados microscópicos según lo mostrado en la Fig. 3 y Fig. 6b en NTC individuales que se dispersan en la matriz de metal mediante aleación mecánica. En los experimentos, se ha confirmado que, de hecho, es fácilmente posible destruir la aleación de NTC mediante molienda de alta energía, lo que sería difícil de conseguir en otros procedimientos de dispersión alternativos. Además, se ha observado que la integridad de los NTC añadidos durante la segunda etapa a la matriz de metal es muy buena, lo que permite el efecto de nanoestabilización. En cuanto a la integridad de los NTC desenmarañados en la matriz metálica, se cree que el uso de aglomerados de mayor tamaño es incluso ventajoso, ya que los NTC de dentro de los aglomerados están en cierta medida protegidos por los NTC de fuera.

Además, en la primera etapa, la velocidad de rotación del elemento giratorio 46, preferiblemente, se sube y baja

cíclicamente como se muestra en el diagrama de temporización de la Fig. 10. Como se ve en la Fig. 10, la velocidad de rotación se controla en ciclos alternos, es decir, un ciclo de alta velocidad a 1.500 rpm durante 4 min y un ciclo de baja velocidad a 800 rpm durante un minuto. Se ha encontrado que esta modulación cíclica de la velocidad de rotación impide la adherencia. Tal funcionamiento en ciclos ya se ha descrito en el documento DE 196 35 500 y se ha aplicado con éxito en el marco de la presente invención.

Mediante el procedimiento descrito anteriormente, se puede obtener un material compuesto en polvo en el que los cristalitos de metal que tienen una alta densidad de dislocaciones y un tamaño medio inferior a 200 nm, preferiblemente, inferior a 100 nm, se separan al menos parcialmente y se microestabilizan mediante NTC distribuidos homogéneamente. La Fig. 11a muestra un corte a través de una partícula de material compuesto según una realización de la invención. En la Fig. 11a, el constituyentes metálico es aluminio y los NTC son del tipo de múltiples espirales obtenidos en un procedimiento descrito en el apartado 1 anterior. Como se puede ver en la Fig. 11a, el material compuesto se caracteriza por una distribución isotrópica de cristalitos metálicos nanoscópicos situados en una estructura de malla de NTC. En contraste con esto, el material compuesto del documento WO 2008/052642 mostrado en la Fig. 11b tiene una estructura de capas no isotrópicas, que conduce a propiedades mecánicas no isotrópicas.

La Fig. 12 muestra una imagen de SEM de un material compuesto formado por aluminio con NTC dispersados en el mismo. En los lugares indicados con el número (1), se pueden ver ejemplos de NTC que se extienden a lo largo de un límite de cristalitos. Los CNT separan cristalitos individuales entre sí, mediante lo que inhiben eficazmente el crecimiento del grano de los cristalitos y estabilizan la densidad de las dislocaciones. En los lugares marcados con los signos de referencia (2), se pueden ver NTC que están contenidos o embebidos en un nanocrystalito y sobresalen de la superficie del nanocrystalito como un "pelo". Se cree que estos NTC se han presionado en los cristalitos de metal como agujas durante la molienda de alta energía descrita anteriormente. Se cree que estos NTC embebidos o contenidos en los cristalitos individuales desempeñan un papel importante en el efecto de nanoestabilización que, a su vez, es responsable de las propiedades mecánicas superiores del material compuesto y de los artículos compactados formados de ese modo.

En la realización preferida, el polvo de material compuesto se somete a un tratamiento de pasivación en un recipiente de pasivación (no mostrado). En esta pasivación, el polvo de material compuesto acabado se descarga de la cámara de molienda 42, mientras sigue al vacío o en una atmósfera de gas inerte y se descarga en el recipiente de pasivación. En el recipiente de pasivación, el material compuesto se agita lentamente y se añade gradualmente oxígeno para oxidar lentamente el polvo de material compuesto. Cuanto más lentamente se realice la pasivación, menor será el consumo de oxígeno total del polvo de material compuesto.

La pasivación del polvo, de nuevo, facilita la manipulación del polvo como material de partida para la fabricación de artículos manufacurados o semiacabados a una escala industrial.

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

A continuación, el polvo de material compuesto se usa como material de partida para formar medios de conexión semiacabados o acabados mediante procedimientos metalúrgicos de polvo. En particular, se ha descubierto que el material en polvo de la invención se puede procesar muy ventajosamente posteriormente mediante prensado isostático en frío (PIF) y prensado isostático en caliente (PIC). Alternativamente, el material compuesto se puede seguir procesando en caliente, molienda en polvo o extrusión en polvo a altas temperaturas cercanas a la temperatura de fusión de algunas de las fases metálicas. Se ha observado que, debido al efecto de nanoestabilización de los NTC, se aumenta la viscosidad del material compuesto incluso a altas temperaturas, de modo que el material compuesto se puede procesar mediante extrusión en polvo o prensado por plasticidad. Además, el polvo se puede procesar directamente mediante laminado continuo en polvo.

Es una notable ventaja del material compuesto de la invención poder mantener las propiedades mecánicas beneficiosas de las partículas de polvo en el artículo acabado o semiacabado compactado. Por ejemplo, con el uso de NTC de múltiples espirales y A15xxx, mediante el empleo de un procedimiento de aleación mecánica como se describe en el apartado 4 anterior, se obtuvo un material compuesto que tenía una dureza Vickers de más de 390 HV. Sorprendentemente, incluso después de la compactación del material en polvo en un medio de conexión acabado, la dureza Vickers se mantiene en más del 80% de este valor. En otras palabras, debido a la nanoestabilización de la estructura, la dureza de las partículas individuales de polvo de material compuesto se puede transferir en gran medida al medio de conexión compactado. Antes de la presente invención, no era posible tal dureza del artículo compactado.

##### 6. Conexión de material

La Fig. 13 muestra una conexión de material 52 que comprende una primera parte 54, una segunda parte 56 y un medio de conexión 58 que conecta la primera y la segunda parte. Por ejemplo, la primera parte 54 podría ser una

parte de un bloque motor y la segunda parte 56 podría ser una parte de una culata, que se unen entre sí por el medio de conexión 58 según una realización de la invención. En tal aplicación, el medio de conexión ideal tendría una alta resistencia mecánica, una alta estabilidad térmica y un peso ligero. Desafortunadamente, como se ha mencionado anteriormente, las aleaciones de metales ligeros de la técnica anterior tales como aleaciones de Al de alta resistencia tendrán un bajo peso y una alta resistencia mecánica, pero no proporcionarán una estabilidad térmica. Además, la fabricación del medio de conexión a partir de tales aleaciones de aluminio de alta resistencia es difícil y costosa por las razones anteriormente citadas. Además, incluso si se descubre una aleación adecuada de metales que tenga las propiedades mecánicas deseadas, existe el problema adicional de que los potenciales electroquímicos entre el medio de conexión y cada una de la primera y segunda parte sería diferente, lo que daría lugar a una corrosión por contacto en presencia de un electrolito adecuado.

Sin embargo, en la conexión de material 52 de la Fig. 13, se usa un medio de conexión 58 según una realización de la invención que permite controlar las propiedades mecánicas del medio de conexión 58 mediante el contenido de nanopartículas, en particular, de NTC, en lugar de mediante la parte de metal usada. Por consiguiente, la conexión de material 52 se puede hacer mediante el uso de los mismos componentes metálicos en cada una de la primera y segunda parte 54 y 56, y el medio de conexión 58, en la que las propiedades mecánicas deseadas del medio de conexión 58 se proporcionan mediante el contenido de nanopartículas en base al anterior efecto de nanoestabilización, de tal manera que no hay diferencia de potencial galvánico entre las partes 54 y 56, y el medio de conexión 58. De esta manera, se puede impedir la corrosión por contacto de manera fiable sin comprometer las propiedades mecánicas del medio de conexión 58.

En la práctica, no es necesario que todos los componentes metálicos que intervienen en la conexión de material 52 sean idénticos, siempre y cuando la diferencia entre los potenciales electroquímicos sea lo suficientemente baja como para evitar la corrosión por contacto durante el uso previsto. En muchos casos, la corrosión por contacto se puede evitar si la diferencia del potencial químico es menor de 50 mV, preferiblemente, de 25 mV.

Además, si la primera parte 54 fuera una parte de un bloque motor y la segunda 56 fuera una parte de la culata, un material de peso ligero adecuado para formar el mismo sería A15xxx. En este caso, el medio de conexión 58, es decir, un tornillo de conexión podría ser de un material compuesto que comprendiera el mismo contenido de metal, pero con una fracción del 2 al 6% en peso de NTC, lo que proporcionaría la resistencia a la tracción deseada. Lo que es más, debido al efecto de nanoestabilización descrito anteriormente, el medio de conexión 58 también tendría una estabilidad térmica suficiente de modo que las propiedades mecánicas se conservarían incluso durante el funcionamiento prolongado en un ambiente de altas temperaturas. De hecho, el aumento de la estabilidad térmica hace que el medio de conexión según la invención sea adecuado para aplicaciones en motores, turbinas u otras aplicaciones en las que se generen altas temperaturas. Otras aplicaciones útiles para el medio de conexión de la invención en conexiones de materiales son construcciones ultraligeras, artículos deportivos de gama alta, tecnología de aviación y aeroespacial, y soportes para caminar.

Como se ha explicado con referencia a la Fig. 13, en el marco de la presente invención, las propiedades mecánicas del medio de conexión se pueden controlar a través del contenido de nanopartículas, en particular, de NTC, en lugar de por el componente de metal usado. Este concepto no sólo es aplicable al medio de conexión 58, sino también a las partes 54 y 56 conectadas mediante el mismo. Para ilustrar esto, se hace referencia a la Fig. 14, que muestra cuatro partes 60a a 60d, cada una de los cuales está compuesta de un material compuesto de un metal reforzado por nanopartículas. En la realización mostrada en la Fig. 14, se supone que el componente de metal o de aleación de metales de cada una de las partes 60a a 60d es idéntico, pero que las concentraciones de nanopartículas, en particular de NTC, varían entre las partes, como se indica esquemáticamente por las diferentes densidades de puntos en la Fig. 14. Asimismo, las piezas vecinas 60a a 60d están conectadas con los medios de conexión 62 que también están hechos del material compuesto de un metal reforzado por nanopartículas.

Incluso si se usa el mismo componente metálico en cada una de las partes 60a a 60d y el medio de conexión, las propiedades mecánicas de cada uno de estos elementos se pueden controlar mediante un contenido adecuado de nanopartículas. En particular, esto significa que un producto ensamblado 64 formado por las partes individuales 60a a 60d tendrá diferentes propiedades mecánicas en diferentes regiones del mismo. Por ejemplo, la dureza Vickers y la resistencia a la tracción de la parte más a la izquierda del producto ensamblado 64 constituida por la parte 60a serán mayores que las del extremo más a la derecha constituida por la parte 60d, debido a un contenido más alto de nanopartículas. De esta manera, se puede formar un producto ensamblado a partir del mismo metal, que tenga diferentes contenidos de nanopartículas y, por consiguiente, diferentes propiedades mecánicas en diferentes regiones. Una aplicación ejemplar de esto sería, por ejemplo, el ala de un avión, en el que sería deseable que la resistencia a la tracción del material del ala fuera mayor cerca del fuselaje que en las puntas del ala. De nuevo, es una gran ventaja práctica poder usar el mismo metal en diferentes regiones del producto ensamblado 64 y su medio de conexión 62, y que cada componente 60a a 60d y 62 tenga propiedades mecánicas que se puedan adaptar específicamente a su función. En particular, dado que se usan los mismos componentes metálicos, se pueden evitar los problemas de corrosión por contacto que normalmente se producirían al combinar metales o aleaciones

con diferentes potenciales químicos.

Aunque parece especialmente atractivo el uso del mismo componente metálico por cada una de las partes 60a a 60d y el medio de conexión 62, la realización no se limita a este caso. A efectos prácticos, bastaría con seleccionar los componentes metálicos de modo que los potenciales electroquímicos de cada dos componentes de contacto 5 60a a 60d y 62 se desviaran en menos de 50 mV, preferiblemente, en menos de 25 mV.

El mismo concepto se puede llevar incluso un paso más allá, en tanto en cuanto se puedan obtener propiedades mecánicas diferentes en diferentes regiones de un solo producto integral 66 mediante la variación del contenido de nanopartículas por zonas, como se muestra en la Fig. 15. De nuevo, la parte integral 66 está formada por un metal 10 o aleación de metales reforzados por nanopartículas, en el que la concentración de las nanopartículas es diferente en las diferentes regiones de la parte integral 66. En particular, como se indica esquemáticamente por la densidad de los puntos, la concentración de las nanopartículas en el extremo izquierdo de la parte integral 66 de la Fig. 15 es mayor que en el extremo derecho, lo que conduce a una resistencia a la tracción y una dureza Vickers mayores en el extremo izquierdo del componente integral 66.

15 Cabe señalar que todos los materiales, combinaciones de materiales y procedimientos de fabricación descritos anteriormente con referencia específica al medio de conexión se pueden aplicar de igual manera a la fabricación del componente integral 66 de la Fig. 15. En particular, se pueden aplicar los mismos tamaños pequeños de cristalitos para producir la nanoestabilización en el material del componente integral 66 y, preferiblemente, se puede usar el mismo tipo de NTC. Además, se puede aplicar el mismo procedimiento de fabricación basado en la producción de un material de compuesto en polvo y la compactación del mismo en una parte integral acabada 66.

20 25 Con referencia específica al ejemplo de la Fig. 15, se observa que la parte integral se podría producir de manera muy eficiente mediante extrusión en polvo o laminación en polvo, variándose el compuesto de las nanopartículas durante la laminación o la extrusión. Esto se podría realizar, por ejemplo, mediante la preparación de dos o más tipos diferentes de materiales compuestos en polvo que tuvieran diferentes contenidos de nanopartículas, posiblemente incluso un polvo que no contuviera nanopartículas en absoluto, y el mezclado adecuado de los materiales compuestos en polvo por laminación o extrusión.

Además, la parte integral 66 mostrada en la Fig. 15 también se podría fabricar mediante prensado isostático en caliente, prensado isostático en frío o sinterización de un material en polvo que se hubiera dispuesto de tal manera que hubiera diferentes concentraciones de nanopartículas en diferentes partes, según lo deseado.

#### **Signos de referencia**

- 10 aparato de CVD catalítica
- 12 reactor de lecho fluidizado
- 14 medio de calentamiento
- 16 entrada inferior
- 18 abertura de descarga superior
- 20 entrada de catalizador
- 22 abertura de descarga
- 24 sistema para generar polvo metálico mediante atomización
- 26 recipiente
- 28 medio de calentamiento
- 30 cámara
- 32 gas de conducción de argón
- 34 boquilla
- 36 cámara
- 38 gas de enfriamiento de argón

40	polvo de metal
42	molino de alta energía
44	cámara de molienda
46	elemento giratorio
48	brazo del elemento giratorio 46
50	bola de molienda
52	conexión de material
54	primera parte
56	segunda parte
58	medio de conexión
60a - 60d	partes fabricadas con el material compuesto
62	medio de conexión
64	producto ensamblado
66	parte integral

## REIVINDICACIONES

1. Un medio de conexión (58) fabricado de metal y, en particular, de Al, Mg, Cu o Ti, o una aleación que comprende uno o más de los mismos y en forma de un tornillo, una abrazadera, una bisagra o un remache, **caracterizado porque** el medio de conexión (58) está fabricado de un material compuesto de dicho metal reforzado con nanopartículas, en particular, nanotubos de carbono (NTC), en el que el metal reforzado tiene una microestructura que comprende cristalitos de metal al menos parcialmente separados por dichas nanopartículas.
- 5 2. El medio de conexión (58) de la reivindicación 1, en el que un compuesto comprende cristalitos de metal que tienen un tamaño en un intervalo de 1 nm a 100 nm, preferiblemente de 10 nm a 100 nm, o en un intervalo de más de 100 nm y hasta 200 nm.
- 10 3. El medio de conexión (58) de una de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanopartículas también están contenidas en al menos parte de los cristalitos.
4. El medio de conexión (58) de una de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de NTC del material compuesto en peso está en el intervalo del 0,5 al 10,0%, preferiblemente del 2,0 al 9,0% y lo más preferiblemente del 3,0 al 6,0%.
- 15 5. El medio de conexión (58) de una de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanopartículas están formadas por NTC, teniendo al menos una fracción de los cuales una estructura de espiral compuesta por una o más capas de grafito enrolladas, consistiendo cada capa de grafito en dos o más capas de grafeno superpuestas entre sí.
6. El medio de conexión (58) de una de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una fracción de las nanopartículas está funcionalizada, en particular, con rugosidades en su superficie exterior.
- 20 7. El medio de conexión (58) de una de las reivindicaciones anteriores, en el que la dureza Vickers del material compuesto supera la dureza Vickers del metal original en un 40% o superior, preferiblemente, en un 80% o superior.
- 25 8. El medio de conexión (58) de una de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal está formado por una aleación de Al y la dureza Vickers del material compuesto es superior a 250 HV, preferiblemente, superior a 300 HV.
9. Una conexión de material (52) que comprende una primera parte (54), una segunda parte (56) y un medio de conexión (58) según una de las reivindicaciones 1 a 8 que conecta la primera y la segunda parte (54, 56), en la que al menos una de la primera y la segunda parte (54, 56) comprende un metal o una aleación de metales, y en la que el medio de conexión (58) está fabricado de un material compuesto de un metal reforzado por nanopartículas, en la que dicho metal o aleación de metales de dicha al menos una de dicha primera y segunda parte (54, 56) es el mismo que el del componente metálico del medio de conexión (58) o tiene un potencial electroquímico que deriva del componente metálico del medio de conexión (58) en menos de 50 mV, preferiblemente, menor de 25 mV.
- 30 10. Una conexión de material (52) de la reivindicación 9, en la que al menos dos miembros del grupo que consiste en la primera parte (54), la segunda parte (56) y el medio de conexión (58) son de un material compuesto de un metal o aleación de metales reforzado por nanopartículas, pero que tienen diferentes concentraciones de nanopartículas.
- 35 11. La conexión de material (58) de la reivindicación 10, en la que los valores numéricos del porcentaje en peso de las nanopartículas de dichos dos miembros se diferencian en al menos un 10%, preferiblemente en al menos un 20% del mayor de dichos valores numéricos.
- 40 12. El medio de conexión (58) de una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la concentración de las nanopartículas varía entre diferentes zonas de dicha parte integral.
13. El medio de conexión (58) de la reivindicación 12, en el que la concentración de las nanopartículas varía a lo largo de al menos una dirección de dicha parte integral.
- 45 14. Un procedimiento de fabricación de un medio de conexión (58) en forma de un tornillo, una abrazadera, una bisagra o un remache que comprende las siguientes etapas:
- producir un material compuesto en polvo, material que comprende un metal y nanopartículas, en particular, nanotubos de carbono (NTC),  
 nanopartículas de compuesto en polvo que comprenden cristalitos de metal al menos parcialmente separados entre sí por dichas nanopartículas y  
 una etapa de compactación del polvo de material compuesto en un medio de conexión acabado (58).

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la etapa de compactar el material compuesto en polvo comprende el prensado isostático en caliente, prensado isostático en frío, extrusión en polvo, laminación en polvo o sinterización.
- 5 16. El procedimiento de la reivindicación 14 ó 15, en el que las partículas de material compuesto en polvo comprenden cristalitos metálicos ligeros que tienen un tamaño en un intervalo de 1 nm a 100 nm, preferiblemente de 10 nm a 100 nm, o en un intervalo de más de 100 nm y de hasta 200 nm.
17. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 16, que comprende además una etapa de procesamiento de un polvo de metal y dichas nanopartículas mediante la aleación mecánica para formar dicho polvo de compuesto.
- 10 18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el polvo de metal y las nanopartículas se procesan de modo que las nanopartículas también están contenidas en al menos parte de los cristalitos.
19. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 17, en el que dicho metal es un metal ligero, en particular, Al, Mg, Ti o una aleación que incluye uno o más de los mismos, Cu o una aleación de Cu.
- 15 20. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 19, en el que dichas nanopartículas están formadas por nanotubos de carbono (NTC) proporcionados en forma de un polvo de aglomerados de NTC enmarañados que tienen un tamaño medio lo suficientemente grande como para permitir una fácil manipulación, debido a un bajo potencial de formación de polvo.
21. El procedimiento de la reivindicación 20, en el que al menos el 95% de los aglomerados de NTC tiene un tamaño de partícula superior a 100 µm.
- 20 22. El procedimiento de las reivindicaciones 20 ó 21, en el que el diámetro medio de los aglomerados de NTC está entre 0,05 y 5 mm, preferiblemente entre 0-1 y 2 mm, y lo más preferiblemente entre 0,2 y 1 mm.
23. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 22, en el que la relación de longitud a diámetro de las nanopartículas, en particular, de los NTC, es superior a 3, preferiblemente, superior a 10 y, lo más preferiblemente, superior a 30.
- 25 24. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 23, en el que el contenido de NTC del material compuesto en peso está en el intervalo del 0,5 al 10,0%, preferiblemente del 2,0 al 9,0% y lo más preferiblemente del 3,0 al 6,0%.
- 25 25. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 24, en el que las nanopartículas están formadas por NTC, teniendo al menos una fracción de los cuales una estructura de espiral compuesta por una o más capas de grafito enrolladas, consistiendo cada capa de grafito en dos o más capas de grafeno superpuestas entre sí.
- 30 26. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 25 que comprende una etapa de funcionalización, en particular, de rugosidad de al menos una fracción de las nanopartículas antes de la aleación mecánica.
- 35 27. El procedimiento de la reivindicación 26, en el que las nanopartículas están formadas por NTC multicapa o de múltiples espirales y la rugosidad se realiza haciendo que al menos la capa más externa de al menos parte de los NTC se rompa, sometiendo los NTC a una alta presión, en particular, a una presión de 5 MPa o superior, preferiblemente, de 7,8 MPa o superior.
- 40 28. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 27, en el que el procesamiento se realiza para aumentar y estabilizar la densidad de las dislocaciones de los cristalitos por parte de las nanopartículas lo suficiente como para aumentar la dureza Vickers media del material compuesto y/o del medio de conexión (58) formado mediante la compactación del mismo hasta superar la dureza Vickers del metal original en un 40% o superior, preferiblemente, en un 80% o superior.
- 45 29. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 27, en el que el procesamiento se realiza para estabilizar las dislocaciones e inhibir el crecimiento del grano lo suficiente como para que la dureza Vickers del medio de conexión (58) formado mediante la compactación del compuesto en polvo sea mayor que la dureza Vickers del metal original, preferiblemente, superior al 80% de la dureza Vickers del compuesto en polvo.
30. El procedimiento de una de las reivindicaciones 17 a 29, en el que la aleación mecánica se realiza usando un molino de bolas (42) que comprende una cámara de molienda (44) y bolas (50) como miembros de molienda.
31. El procedimiento de la reivindicación 30, en el que las bolas (50) se aceleran hasta una velocidad de al menos 5 m/s, preferiblemente de al menos 8 m/s y, lo más preferiblemente de al menos 11 m/s.

32. El procedimiento de la reivindicación 30 ó 31, en el que la cámara de molienda (44) es estacionaria y las bolas (50) son aceleradas por un movimiento de rotación de un elemento giratorio (46).
33. El procedimiento de la reivindicación 32, en el que el eje de dicho elemento giratorio (46) está orientado horizontalmente.
- 5 34. El procedimiento de una de las reivindicaciones 30 a 33, en el que dichas bolas (50) tienen un diámetro de 3 a 8 mm, preferiblemente de 3 a 6 mm y/o están fabricadas de acero,  $ZiO_2$  o  $ZrO_2$  estabilizado con itria.
35. El procedimiento de una de las reivindicaciones 30 a 34, en el que el volumen  $V_b$  ocupado por las bolas (50) corresponde a  $V_b = V_c \cdot \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ , en la que
- 10  $V_c$  es el volumen de la cámara de molienda (44),  $r_R$  es el radio del elemento giratorio (46) e  $l$  es la longitud de la cámara de molienda (44) en dirección axial del elemento giratorio (46).
36. El procedimiento de una de las reivindicaciones 30 a 35, en el que se proporciona un gas inerte, en particular, Ar, He o  $N_2$ , o un entorno al vacío en el interior de la cámara de molienda (44).
37. El procedimiento de la reivindicación 30 a 36, en el que la proporción entre (metal + nanopartículas) y bolas en peso es de entre 1:7 y 1:13.
- 15 38. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 37, en el que dicho procesamiento del polvo metálico y de las nanopartículas comprende una primera y una segunda etapa de procesamiento, en el que en la primera etapa de procesamiento se procesa la mayoría o todo el metal, y en la segunda etapa se añaden las nanopartículas, en particular, los NTC, y se procesan simultáneamente el metal y las nanopartículas.
- 20 39. El procedimiento de la reivindicación 38, en el que una fracción de las nanopartículas está ya añadida en la primera etapa del procesamiento para evitar la adherencia del metal.
40. El procedimiento de una de las reivindicaciones 38 y 39, en el que la primera etapa se realiza durante un tiempo adecuado para generar cristalitos de metal que tienen un tamaño medio inferior a 200 nm, preferiblemente, inferior a 100 nm y, en particular de 20 a 60 min.
- 25 41. El procedimiento de una de las reivindicaciones 38 a 40, en el que la segunda etapa se realiza durante un tiempo suficiente para provocar la estabilización de la microestructura de los cristalitos por parte de las nanopartículas y, en particular de 5 a 30 min.
42. El procedimiento de una de las reivindicaciones 38 a 41, en el que la segunda etapa es más corta que la primera etapa.
- 30 43. El procedimiento de una de las reivindicaciones 32 a 42, en el que durante el procesamiento, la velocidad de rotación del elemento giratorio (46) se eleva y se desciende cíclicamente.
44. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 43, en el que dichas nanopartículas están formadas por NTC proporcionado en forma de un polvo de NTC, dicho procedimiento comprende además la etapa de producir dicho polvo de NTC mediante deposición catalítica en fase vapor de carbono, con el uso de un o más de un grupo que consiste en acetileno, metano, etano, etileno, butano, buteno, butadieno y benceno como donante de carbono.
- 35 45. El procedimiento de la reivindicación 44, en el que el catalizador comprende dos o más elementos de un grupo que consiste en Fe, Co, Mn, Mo y Ni.
46. El procedimiento de una de las reivindicaciones 44 y 45, en el que dicha etapa de producción de polvo de NTC comprende una etapa de descomposición catalítica de hidrocarburos  $C_1-C_3$  a una temperatura de 500°C a 1.000°C con el uso de un catalizador que comprende Mn o Co en una proporción molar en el intervalo de 2:3 a 3:2.
- 40 47. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 46, que comprende además una etapa de formación de un polvo de metal como el constituyente metálico del material compuesto mediante la atomización por pulverización de un metal o aleación en estado líquido en una atmósfera inerte.
48. El procedimiento de una de las reivindicaciones 14 a 47 que comprende además una etapa de pasivación del material compuesto acabado.
- 45 49. El procedimiento de la reivindicación 48, en el que el material compuesto se carga en una cámara de pasivación y se agita en su interior mientras se añade gradualmente oxígeno para oxidar el material compuesto.

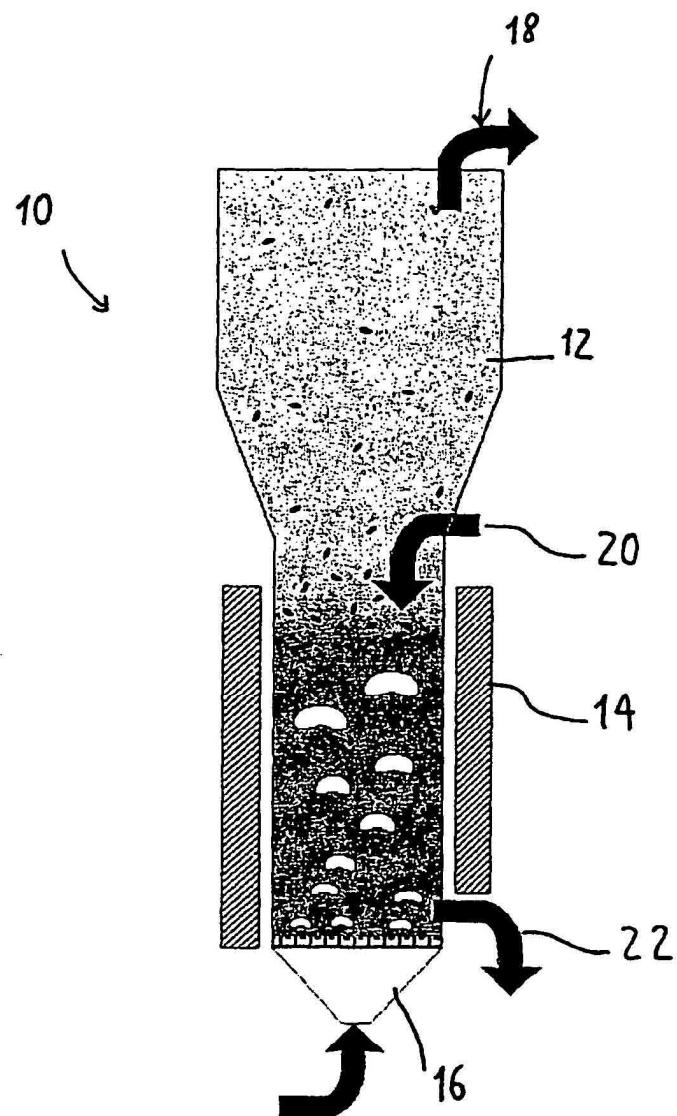
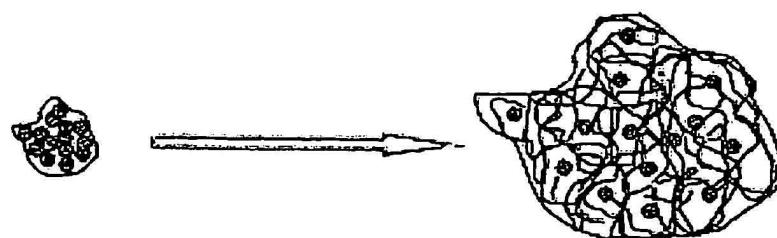


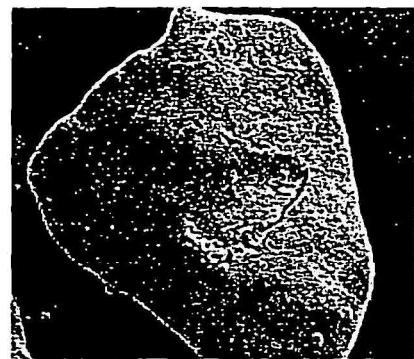
Fig. 1



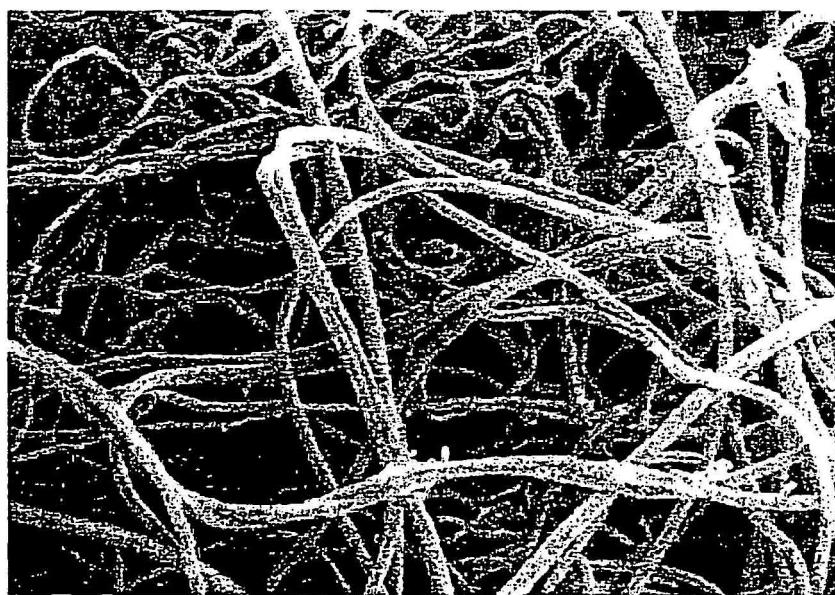
Partículas aglomeradas  
de catalizador principal

Fig. 2

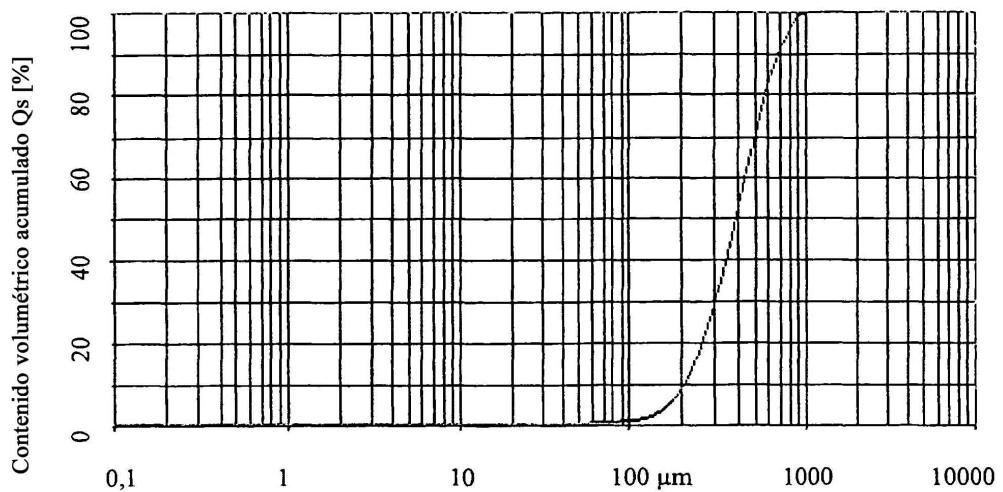
Aglomerado de CNT



**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 5**



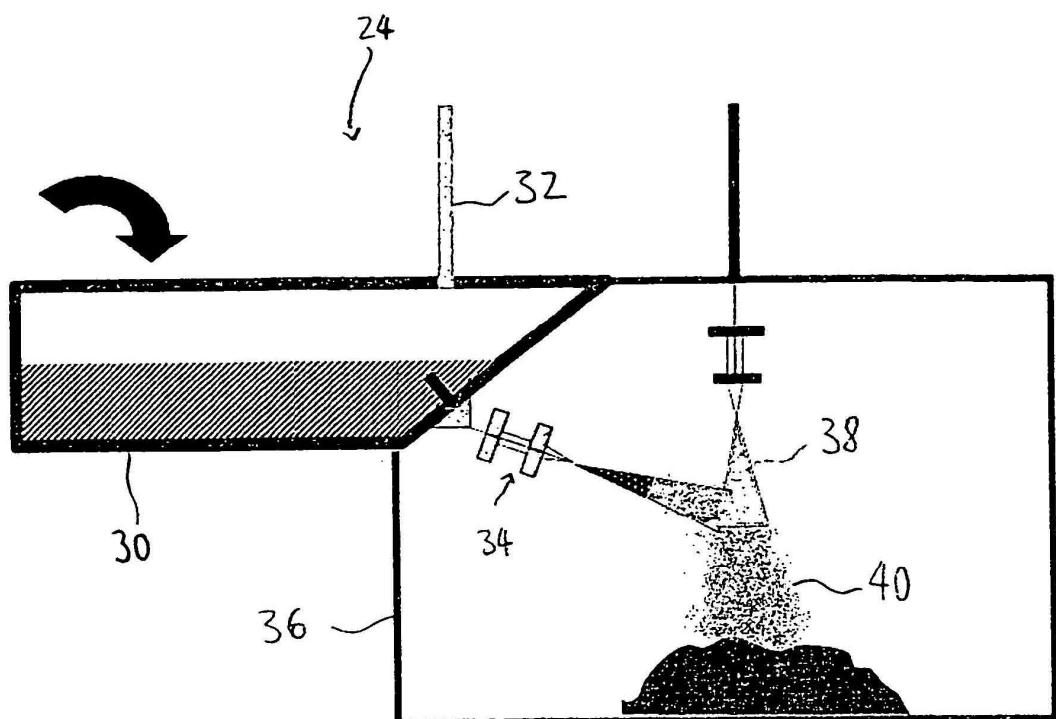
**Fig. 6a**



**Fig. 6b**



**Fig. 6c**



**Fig. 7**

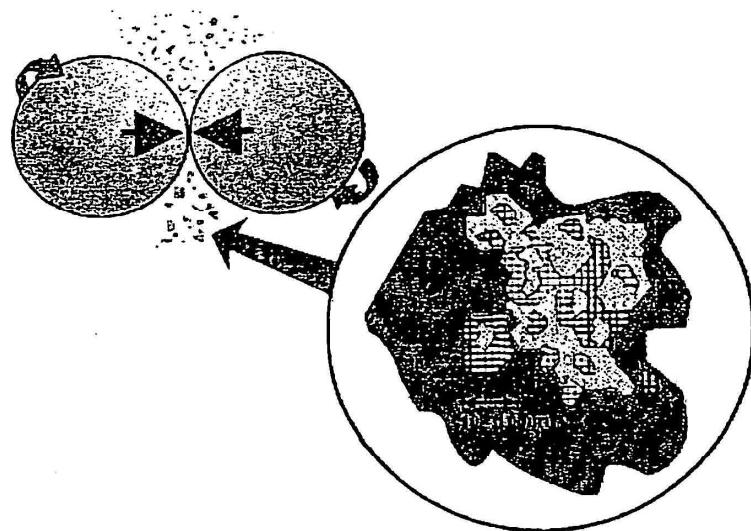


Fig. 9

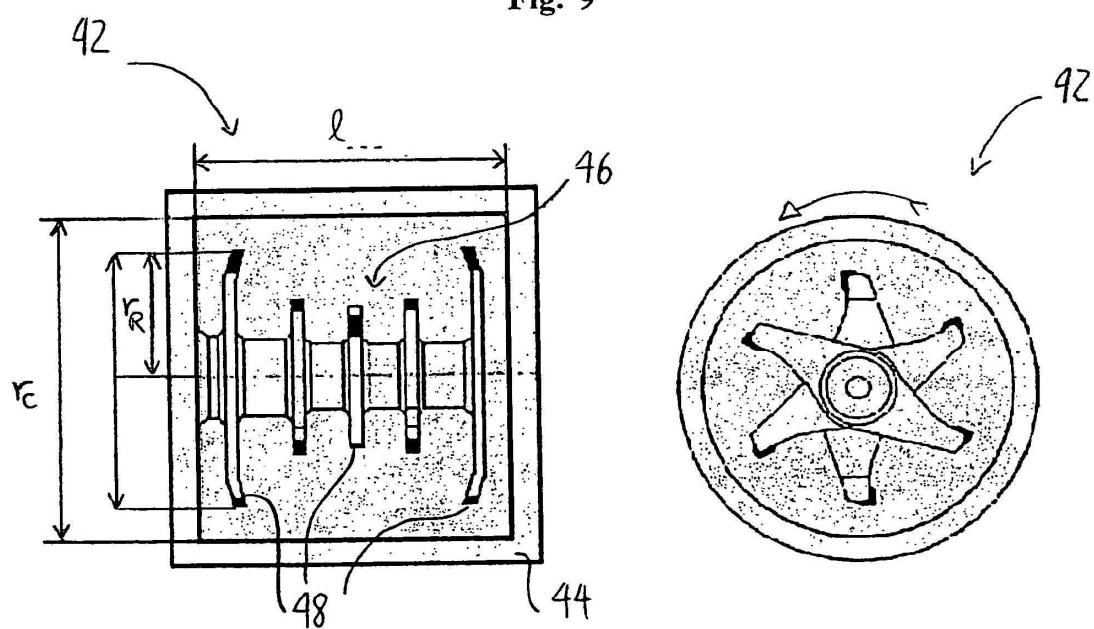
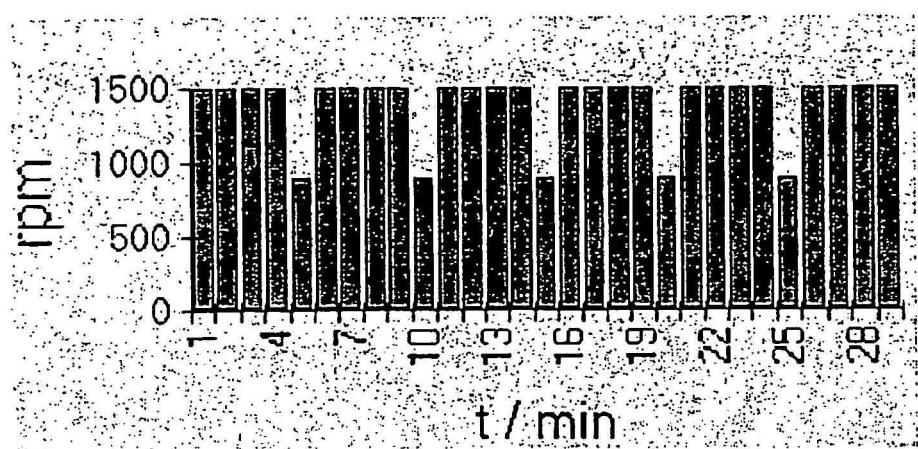
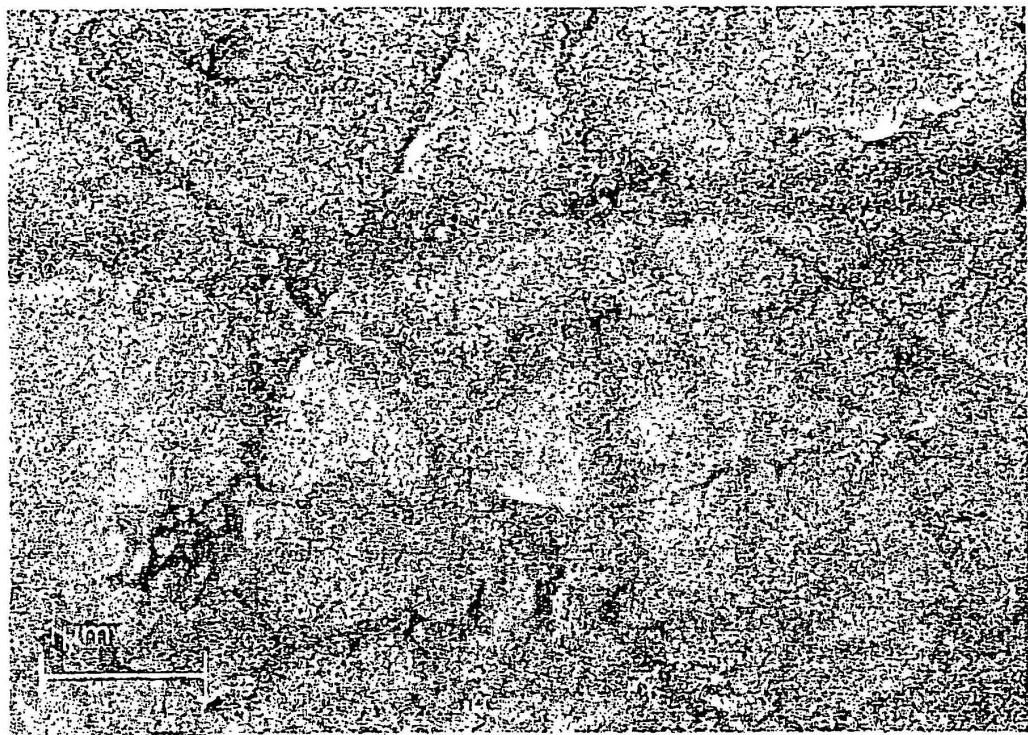


Fig. 8a

Fig. 8b



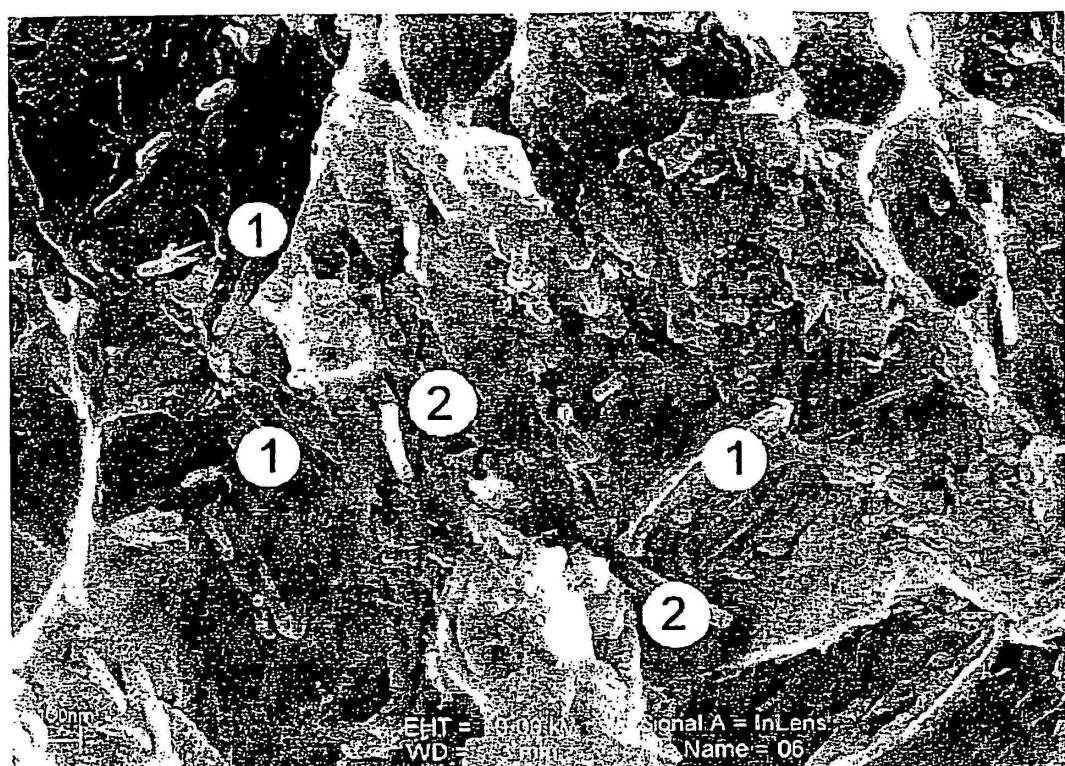
**Fig. 10**



**Fig. 11a**



**Fig. 11b**



**Fig. 12**

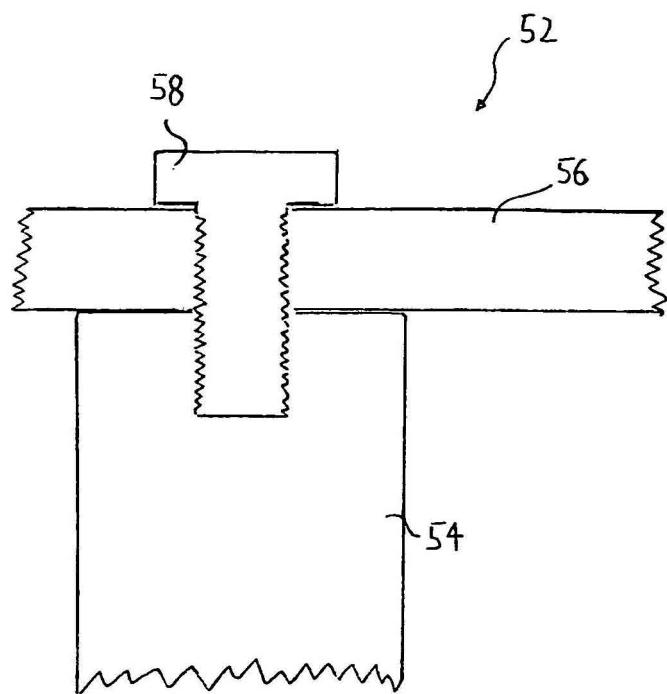


Fig. 13

