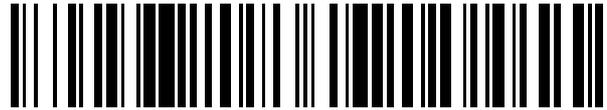


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 642**

51 Int. Cl.:

**C23C 8/24** (2006.01)

**C23C 8/26** (2006.01)

**C23C 8/36** (2006.01)

**C23C 8/38** (2006.01)

**C22C 29/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2011 E 11815535 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2655684**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una aleación reforzada por nitruración en plasma**

30 Prioridad:

**24.12.2010 FR 1061243**

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

**01.06.2016**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DE CARLAN, YANN y  
RATTI, MATHIEU**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 572 642 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

Procedimiento de fabricación de una aleación reforzada por nitruración en plasma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una aleación reforzada. Se refiere más particularmente a un procedimiento de fabricación de una aleación reforzada por nanopartículas de nitruro metálico.

10 **Antecedentes de la invención**

Las aleaciones reforzadas por partículas de nitruro (aleaciones denominadas "EDN" para "endurecimiento por dispersión de nitruro") presentan propiedades mecánicas mejoradas en relación a las aleaciones madre, particularmente una mejor resistencia mecánica a la tracción, fluencia, compresión o fatiga.

15 Estas propiedades pueden mejorarse aún más disminuyendo el tamaño de las partículas dispersas.

Numerosos estudios tienen como objetivo desarrollar un procedimiento de fabricación de una aleación EDN con partículas de pequeño tamaño.

20 Entre estos procedimientos, se emplea comúnmente la nitruración gaseosa. El documento "Johansson *et al.*, *Nitrogen alloyed stainless steels produced by nitridation of powder*, Metal Powder Report, 1991 46 (5), págs. 65-68" describe un procedimiento en el que un polvo de acero austenítico que contiene titanio se calienta aproximadamente a 1.000 °C en atmósfera de dinitrógeno (N<sub>2</sub>) puro a fin de formar precipitados de un nitruro intermedio, el nitruro de cromo Cr<sub>2</sub>N. Bajo la acción de un tratamiento térmico adicional a 1200 °C, estos precipitados se disuelven para

25 lograr una aleación reforzada por dispersiones de nitruro de titanio.

No obstante, el tratamiento térmico adicional de este procedimiento de nitruración tiene la desventaja de producir dispersiones de un tamaño medio de hasta 300 nm. Este gran tamaño de dispersiones tiende a degradar las

30 propiedades mecánicas de la aleación reforzada.

Otro tipo de procedimiento empleado para fabricar una aleación EDN incluye la pulvimetalurgia. En el documento US 4.708.742, un polvo de un compuesto donante de nitrógeno (tal como Cr<sub>2</sub>N) se comuele con un polvo para formar la matriz metálica de una aleación reforzada. La mezcla de polvos obtenida se somete a un tratamiento térmico con el

35 fin de descomponer el donante de nitrógeno para que el dinitrógeno así disponible forme un nitruro con uno de los elementos de la matriz metálica. Tras la consolidación de la mezcla de polvos, se obtiene una aleación reforzada por dispersiones de nitruro.

40 El tratamiento térmico destinado a producir dinitrógeno por descomposición del donante de nitrógeno hace que este procedimiento de pulvimetalurgia pueda asemejarse a un procedimiento de nitruración.

La necesidad de preparar un nitruro intermedio, tal como Cr<sub>2</sub>N antes de formar el nitruro metálico final, tiene por tanto aún un impacto negativo en el tamaño de las nanopartículas dispersas, que es en el mejor de los casos de un

45 micrómetro.

Por lo tanto, los procedimientos del estado de la técnica susodichos tienen en particular el inconveniente que no permiten fabricar una aleación reforzada en la que las nanopartículas presentan un tamaño medio sustancialmente reducido, generalmente inferior a 50 nm.

50 Además, la necesidad de pasar por un nitruro intermedio hace que estos procedimientos estén sujetos a reacciones secundarias que dificultan el control de la composición y de la cantidad de partículas presentes en la aleación reforzada obtenida.

55 El documento US 2007/295427 divulga un acero austenítico tratado y el procedimiento de tratamiento asociado comprende un acero austenítico y un elemento químico no metálico incorporado en una superficie del acero. La superficie presenta una estructura bicapa con una capa de compuesto superior y una capa de difusión subyacente, que protege la superficie contra la fragilización por hidrógeno.

60 **Sumario de la invención**

Por consiguiente, un objetivo de la invención es realizar un procedimiento de fabricación de una aleación "EDN" que comprende nanopartículas en las que al menos el 80 % presentan un tamaño medio inferior a 50 nm, dicho procedimiento puede permitir un mejor control de la composición y de la cantidad de estas nanopartículas en la aleación.

65 La presente invención se refiere por tanto a un procedimiento de fabricación de una aleación reforzada que

comprende una matriz metálica en el volumen en la que se dispersan nanopartículas, al menos el 80 % presenta un tamaño medio de 1 nm a 50 nm, las nanopartículas comprenden al menos un nitruro seleccionado entre nitruros de al menos un elemento metálico M perteneciente al grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, y Ta.

5 Este procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas:

- a) realizar una nitruración en plasma de una aleación de base a una temperatura de 200 °C y 700 °C con el fin de insertar el nitrógeno intersticial, la aleación de base incorpora del 0,1 % al 1 % en peso del elemento metálico M y se selecciona entre una aleación austenítica, ferrítica, ferrítica-martensítica o de base níquel;
- 10 b) difundir el nitrógeno intersticial en dicha aleación de base a una temperatura de 350 °C a 650 °C; y
- c) precipitar el nitruro a una temperatura de 600 °C a 900 °C durante un periodo de 10 minutos a 10 horas, con el fin de formar las nanopartículas dispersas en la aleación reforzada.

15 Ventajosamente, el procedimiento de la invención no comprende la aplicación de un nitruro intermedio para formar el nitruro metálico que constituye la totalidad o parte de las nanopartículas dispersas.

Esto es posible gracias al procedimiento de fabricación de la invención que comprende etapas distintas.

20 Por consiguiente, en la etapa de nitruración en plasma seguida de la etapa de difusión, el nitrógeno que forma el nitruro se introduce en la aleación de base en forma intersticial, es decir, como el nitrógeno en solución sólida en la aleación de base, y no en forma molecular N<sub>2</sub>.

25 Por su afinidad química preferente con el elemento metálico M, el nitrógeno intersticial se combina directamente con la totalidad o parte de este elemento, según la temperatura de difusión y/o de precipitación (por lo general según una temperatura comprendida entre 500 °C y 650 °C), a fin de formar el nitruro. En caso necesario, en particular para una temperatura en un intervalo común comprendido entre 600 °C y 650 °C, la etapa de difusión y de precipitación pueden recubrirse en consecuencia total o parcialmente.

30 Durante la etapa c), el nitruro se precipita por un fenómeno de germinación-crecimiento para formar las nanopartículas dispersas en la aleación reforzada.

35 En el contexto de la invención, el paso por un nitruro intermedio no es por consiguiente necesario, a diferencia de los procedimientos del estado de la técnica que requieren un tratamiento térmico adicional aplicado generalmente a una temperatura de aproximadamente 1.200 °C con el fin de separar un nitruro tal como Cr<sub>2</sub>N.

Otra ventaja del procedimiento de fabricación de la invención es que la temperatura aplicada en las diferentes etapas puede seleccionarse con gran libertad.

40 Por consiguiente, la etapa a) de nitruración en plasma se realiza a una temperatura de 200 °C a 700 °C, preferentemente 200 °C a 600 °C, incluso más preferentemente 350 °C a 450 °C.

45 La etapa b) de difusión del nitrógeno intersticial se realiza a una temperatura de 350 °C a 650 °C, preferentemente 350 °C a 500 °C. Su duración es en general de 5 horas a 500 horas, preferentemente 10 horas a 200 horas. En general, es inversamente proporcional a la temperatura de la etapa de difusión del nitrógeno intersticial.

50 Una vez difundido el nitrógeno en forma intersticial en la aleación de base, la temperatura de precipitación puede seleccionarse ventajosamente para controlar el tamaño del nitruro del elemento metálico M en detrimento de la precipitación de un elemento metálico M' tal como Cr cuya disolución de nitruro asociado a Cr<sub>2</sub>N solo puede realizarse a una temperatura aproximada de 1.100 °C.

55 Tras de combinación directa de nitrógeno intersticial con la totalidad o parte del elemento metálico M para formar el nitruro, la etapa c) de precipitación del nitruro se realiza a una temperatura que oscila de 600 °C a 900 °C, preferentemente 600 °C a 800 °C, incluso más preferentemente 600 °C a 700 °C. Su duración es de 10 minutos a 10 horas, preferentemente 30 minutos a 2 horas. Por lo general, es inversamente proporcional a la temperatura de la etapa de precipitación del nitruro.

60 Dicha elección de temperatura no está disponible en los procedimientos del estado de la técnica ya que la reactividad del medio de nitruración impone una temperatura de aplicación que es más elevada y/o de selección más limitada.

65 La ausencia de nitruro intermedio y/o la libertad de selección de la temperatura de aplicación del procedimiento de la invención hacen que este procedimiento permita obtener una aleación reforzada cuya matriz comprende nanopartículas dispersas de tamaño medio más pequeño que las obtenidas por los procedimientos del estado de la técnica susodichos.

**Descripción detallada de la invención**

En la presente descripción, el verbo "comprender", "contener", "incorporar", "incluir" y sus formas conjugadas son términos abiertos y por lo tanto no excluyen la presencia de elemento(s) y/o etapa(s) adicional(es) que se añaden a los(al) elemento(s) y/o etapa(s) iniciales formuladas después de estos términos. Sin embargo, dichos términos  
 5 abiertos tienen además por objeto un modo de realización particular en el que únicamente el(los) elemento(s) y/o etapa(s) inicial(es), excluyendo cualquier otro, se contemplan; en cuyo caso el término abierto abarque además el término cerrado "consistir en", "constituir de" y sus formas conjugadas.

El uso del artículo indefinido "un" o "una" para un elemento o una etapa no excluye, a menos que se especifique lo contrario, la presencia de una pluralidad de elementos o etapas.  
 10

A menos que se indique lo contrario, la composición química de la aleación de base, de la aleación reforzada o de la matriz metálica y de las nanopartículas contenidas en la misma se expresa en la presente descripción como porcentaje en peso con respecto al peso de la aleación considerada.  
 15

La etapa a) del procedimiento de fabricación de la invención consiste en una nitruración en plasma conocida por el experto en la materia, descrita por ejemplo en el documento "*Techniques de l'ingénieur*, referencia M 1227, "*Nitruration, nitrocarburation et dérivés*", capítulo 4".  
 20

Comprende principalmente la formación de un plasma aplicando una diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo en un medio gaseoso que comprende nitrógeno, de manera tal que se producen las especies reactivas. Las especies reactivas pueden comprender especies neutras (N atómico) incluso ionizadas o excitadas (tales como por ejemplo N<sup>+</sup> o N<sub>2</sub> vibracionalmente excitado), siendo entonces la nitruración denominada iónica en el último caso. Con ayuda de tratamientos térmicos apropiados, estas especies se difunden en forma intersticial en la aleación de base para formar después un nitruro con los átomos constitutivos de esta aleación.  
 25

Según la invención, la nitruración en plasma se realiza en una aleación de base que incorpora del 0,1 % al 1 % en peso de al menos un elemento metálico M seleccionado entre Ti, Zr, Hf, o Ta, preferentemente del 0,5 % al 1 % en peso de dicho elemento.  
 30

Preferentemente, el elemento metálico M es titanio.

La aleación de base puede encontrarse en forma de polvo o de elemento.

35 Se selecciona entre una aleación austenítica, ferrítica, ferrítica-martensítica o de base níquel.

La nitruración en plasma puede realizarse utilizando un medio gaseoso que comprende nitrógeno (en forma de nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) y/o como un compuesto nitrogenado gaseoso, tal como por ejemplo NH<sub>3</sub> y/o N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). El nitrógeno se diluye en un gas químicamente inerte (con respecto a otros constituyentes del medio gaseoso), tal como por ejemplo H<sub>2</sub>.  
 40

El medio gaseoso puede comprender además una especie carbonada, tal como por ejemplo CH<sub>4</sub>.

El medio gaseoso puede comprender, por ejemplo, del 20 % al 30 % en volumen de N<sub>2</sub> y/o del compuesto nitrogenado gaseoso, con posible adición del 5 % al 20 % en volumen de la especie carbonada (por ejemplo, CH<sub>4</sub>), siendo el resto constituido por el gas químicamente inerte (por ejemplo, H<sub>2</sub>).  
 45

La presión del medio gaseoso es generalmente inferior a la presión atmosférica, por ejemplo de 1 mbar a 100 mbar, preferentemente 1 mbar a 10 mbar, aún más preferentemente 1,5 mbar a 5 mbar.  
 50

La nitruración en plasma se realiza generalmente durante un periodo de 5 horas a 300 horas, preferentemente 10 horas a 200 horas, aún más preferentemente 24 horas a 100 horas.

Preferentemente, tras la etapa de difusión de nitrógeno, la aleación de base comprende 1.000 ppm a 2.000 ppm en peso de nitrógeno en forma intersticial, permitiendo así la formación preferente de un nitruro del elemento metálico M en detrimento de otros nitruros, tales como Cr<sub>2</sub>N.  
 55

Al término del procedimiento de fabricación de la invención, la aleación reforzada obtenida comprende una matriz metálica en la que se dispersan las nanopartículas compuestas en su totalidad o parcialmente de al menos un nitruro metálico.  
 60

La matriz metálica de la aleación reforzada posee la composición química de la aleación de base.

El procedimiento de fabricación de la invención permite preservar igualmente la estructura de la aleación de base (estructura austenítica, ferrítica o ferrítica-martensítica) en la aleación reforzada.  
 65

Las nanopartículas se dispersan en la totalidad o parte del volumen de la aleación reforzada. Representan con mayor frecuencia del 0,5 % al 2 % (normalmente 1 %) del volumen de la aleación reforzada.

5 Cuando la aleación de base se encuentra en forma de elemento, las nanopartículas se dispersan en la aleación reforzada a una profundidad que puede comprender entre 30  $\mu\text{m}$  y 1 mm, preferentemente entre 50  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , aún más preferentemente entre 50  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .

10 Al menos el 80 % de las nanopartículas presentan un tamaño medio de 1 nm a 50 nm, preferentemente al menos el 90 % un tamaño medio de 1 nm a 10 nm, incluso más preferentemente al menos el 95 % un tamaño medio de 0,5 nm a 5 nm.

15 Con el fin de obtener dicha reducción de tamaño, el tamaño medio de las nanopartículas puede adaptarse modificando parámetros tales como la temperatura de nitruración en plasma, la temperatura de difusión, y/o la presión del medio gaseoso.

Asimismo puede reducirse disminuyendo la temperatura y/o la duración de la etapa c) de precipitación, que son por ejemplo de 850 °C durante 1 hora.

20 Para fines de la invención, se entiende por "tamaño medio" el valor medio del diámetro de las nanopartículas cuando son sustancialmente esféricas, o el valor medio de sus principales tamaños cuando no son sustancialmente esféricas.

25 La cantidad de nanopartículas (al menos 80 %) que presenta un tamaño medio determinado puede enumerarse fácilmente utilizando una técnica conocida por el experto en la materia, tal como microscopía electrónica de transmisión (MET).

30 Las nanopartículas poseen generalmente una composición de manera tal que se comprenden en porcentaje atómico del 30 % al 70 % de nitrógeno, combinada en forma de nitruro con al menos un elemento metálico M. Esta cantidad depende de la cantidad de nitrógeno intersticial introducida en la aleación de base, sabiendo que en general la totalidad del nitrógeno intersticial se combina con el elemento metálico M.

35 Cuando el elemento de carbono también está presente en el medio gaseoso en forma de especies carbonadas, se puede combinar la totalidad o parte de dicho elemento directamente con el elemento metálico M y opcionalmente el nitrógeno durante la nitruración en plasma. Así pues se obtienen nanopartículas en las que el nitruro está presente en su totalidad o parte en forma de carbonitruro del elemento metálico M.

40 Como conoce el experto en la materia del ámbito de la metalurgia, el nitruro o el carbonitruro del elemento metálico M formado no presenta necesariamente una estequiometría definida. Estas especies suelen estar representadas por la fórmula M(N) o M(C,N), o alternativamente la fórmula  $M_xC_yN_z$  en la que los índices "x", "y" y "z" indican, respectivamente la proporción atómica relativa de los elementos M, C y N en el nitruro o carbonitruro formado.

45 Sin embargo, el nitruro de un elemento metálico M puede comprender uno o más nitruros de estequiometría definida que pueden coexistir, en el caso necesario, en nanopartículas. Por ejemplo, el nitruro de titanio puede estar presente en una nanopartícula en forma TiN y/o  $Ti_3N_4$ .

Preferentemente, el nitruro presente en las nanopartículas pertenece asimismo al grupo que consiste en TiN,  $Ti_3N_4$ , ZrN, HfN y TaN.

50 Naturalmente, las nanopartículas también pueden comprender otras especies que estaban presentes inicialmente en los polvos o que se forman durante el procedimiento de fabricación de la invención.

La aleación reforzada puede comprender además en peso al menos uno de los siguientes elementos (a veces como impurezas inevitables de fabricación):

- 55
- de 10 al 120 ppm de silicio;
  - de 10 a 100 ppm de azufre;
  - menos de 20 ppm de cloro;
  - de 2 a 10 ppm de fósforo;
  - de 0,1 a 10 ppm de boro;

60

  - de 0,1 a 10 ppm de calcio;
  - menos de 0,1 ppm de cada uno de los siguientes elementos: litio, flúor, metales pesados, Sn, As, Sb.

65 El procedimiento de fabricación de la invención puede comprender una etapa de consolidación por termoextrusión realizada durante (opcionalmente en lugar) o tras la etapa c) de precipitación del nitruro, preferentemente a una temperatura inferior o igual a 850 °C, preferentemente a una temperatura de 600 °C a 850 °C. Esta etapa de termoextrusión se aplica preferentemente cuando la aleación de base se encuentra en forma de polvo.

Otros objetivos, características y ventajas de la invención se describirán ahora en la siguiente descripción de un modo de realización particular de la invención, dado a modo de ilustración y no limitativo, con referencia a la Figura 1 adjunta.

5

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

La Figura 1 representa una imagen por MET de una aleación reforzada obtenida por el procedimiento de fabricación de la invención.

10

#### **Descripción de un modo de realización particular**

Un polvo ferrítico compuesto de una aleación de base Fe-18Cr-1W-0,8Ti se nitrura utilizando el procedimiento de fabricación de la invención.

15

Este polvo presenta una granulometría tal que el tamaño medio de sus gránulos es de 100 µm.

Las condiciones de aplicación del procedimiento son las siguientes:

20

- mezclar el polvo;
- el medio gaseoso consiste en un volumen de H<sub>2</sub> al 71 %, N<sub>2</sub> al 23 % y CH<sub>4</sub> al 6 %;
- presión del medio gaseoso de 2,5 mbar;
- ciclo de nitruración en plasma de 15 horas realizado a 380 °C, seguido de un tratamiento térmico de difusión realizado a una temperatura de 400 °C durante 200 horas.

25

Un análisis por MET del polvo obtenido muestra la ausencia de precipitación de nitruro.

A continuación se realiza un endurecimiento empleando termoextrusión a 850 °C durante 1 hora, durante la cual se precipita el nitruro de titanio.

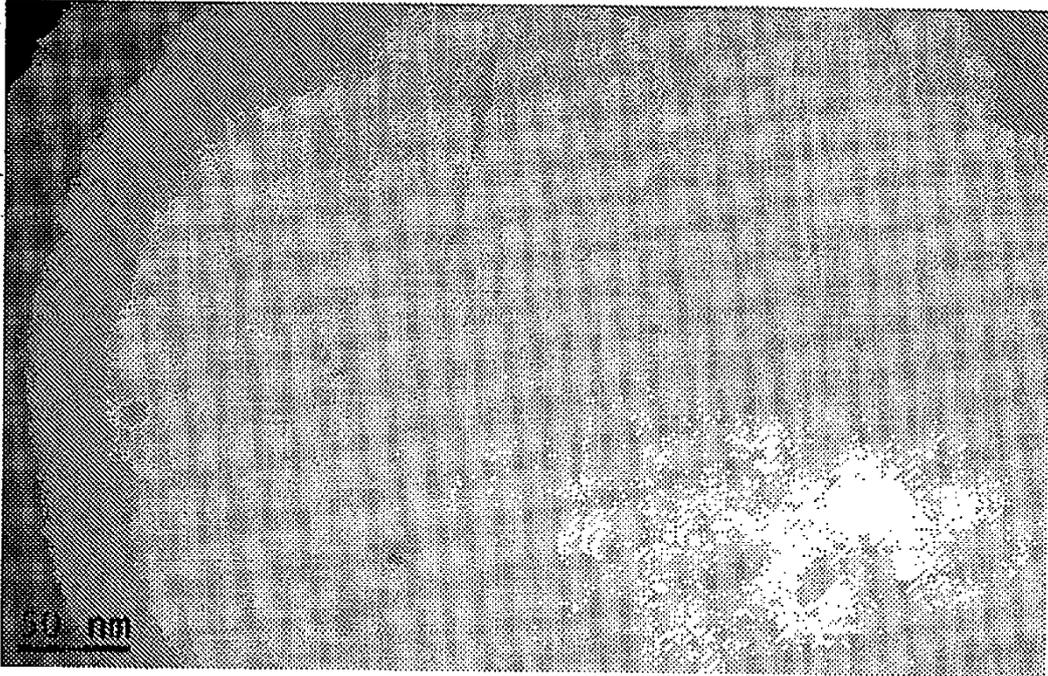
30

Una muestra extraída en el centro de la aleación reforzada resultante se examina por MET. La imagen obtenida representada en la Figura 1 muestra la presencia de numerosas partículas que comprenden nitruro de titanio con un tamaño medio comprendido entre 2 nm y 8 nm.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de una aleación reforzada que comprende una matriz metálica en cuyo volumen en la que están dispersas nanopartículas, de las cuales al menos el 80 % presentan un tamaño medio de 1 nm a 50 nm, comprendiendo dichas nanopartículas al menos un nitruro seleccionado entre los nitruros de al menos un elemento metálico M perteneciente al grupo que consiste en Ti, Zr, Hf y Ta, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas sucesivas:
- a) realizar una nitruración en plasma de una aleación de base a una temperatura de 200 °C a 700 °C con el fin de insertar el nitrógeno intersticial, incorporando dicha aleación de base del 0,1 % al 1 % en peso del elemento metálico M y seleccionándose entre una aleación austenítica, ferrítica, ferrítica-martensítica o una aleación de base níquel;
- b) difundir el nitrógeno intersticial en dicha aleación de base a una temperatura de 350 °C a 650 °; y
- c) precipitar el nitruro a una temperatura de 600 °C a 900 °C durante un periodo de 10 minutos a 10 horas con el fin de formar dichas nanopartículas dispersas en la aleación reforzada.
2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, en el que la nitruración en plasma se realiza según la etapa (a) a una temperatura de 200 °C a 600 °C.
3. Procedimiento de fabricación según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el nitrógeno intersticial se difunde según la etapa (b) a una temperatura de 350 °C a 500 °C.
4. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitruro se precipita según la etapa (c) a una temperatura de 600 °C a 800 °C.
5. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:
- la nitruración en plasma se realiza según la etapa (a) a una temperatura de 200 °C a 600 °C;
  - el nitrógeno intersticial se difunde según la etapa (b) a una temperatura de 350 °C a 500 °C; y
  - el nitruro se precipita según la etapa (c) a una temperatura de 600 °C a 800 °C.
6. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la nitruración en plasma se realiza según la etapa (a) a una temperatura de 350 °C a 450 °C.
7. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitrógeno intersticial se difunde según la etapa (b) durante un periodo de 5 horas a 500 horas.
8. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que el nitruro se precipita según la etapa (c) a una temperatura de 600 °C a 700 °C.
9. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha aleación de base incorpora del 0,5 % al 1 % en peso del elemento metálico M.
10. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el elemento metálico M es titanio.
11. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la nitruración en plasma se realiza con ayuda de un medio gaseoso que comprende nitrógeno en forma de nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) y/o como compuesto nitrogenado gaseoso.
12. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 11, en el que el compuesto nitrogenado gaseoso es NH<sub>3</sub> y/o N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.
13. Procedimiento de fabricación según las reivindicaciones 11 o 12, en el que el medio gaseoso comprende del 20 % al 30 % en volumen de N<sub>2</sub> y/o del compuesto nitrogenado gaseoso, consistiendo el resto en gas químicamente inerte.
14. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el medio gaseoso comprende además una especie carbonada.
15. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 14, en el que la especie carbonada es CH<sub>4</sub>.
16. Procedimiento de fabricación según las reivindicaciones 14 o 15, en el que el medio gaseoso comprende del 20 % al 30 % en volumen de N<sub>2</sub> y/o del compuesto nitrogenado gaseoso, con adición del 5 % al 20 % en volumen de la especie carbonada, estando constituido el resto por gas químicamente inerte.

17. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitruro pertenece al grupo que consiste en TiN, Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZrN, HfN y TaN.
- 5 18. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nitruro está presente total o parcialmente como carbonitruro del elemento metálico M.
19. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 90 % de dichas nanopartículas presentan un tamaño medio de 1 nm a 10 nm.
- 10 20. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la aleación reforzada comprende además, en peso, al menos uno de los siguientes elementos:
- de 10 al 120 ppm de silicio;
  - de 10 a 100 ppm de azufre;
  - 15 -menos de 20 ppm de cloro;
  - de 2 a 10 ppm de fósforo;
  - de 0,1 a 10 ppm de boro;
  - de 0,1 a 10 ppm de calcio;
  - 20 -menos de 0,1 ppm de cada uno de los siguientes elementos: litio, flúor, metales pesados, Sn, As, Sb.
21. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa de consolidación por termoextrusión realizada durante o después de la etapa c) de precipitación de nitruro.
- 25 22. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 21, en el que la etapa de termoextrusión se realiza a una temperatura inferior o igual a 850 °C.
23. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanopartículas representan del 0,5 % al 2 % del volumen de la aleación reforzada.



**FIG. 1**