

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 275**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01)	C22C 38/44	(2006.01)
C22C 38/34	(2006.01)	C22C 38/46	(2006.01)
C22C 38/54	(2006.01)	C22C 38/48	(2006.01)
C25D 9/10	(2006.01)	C22C 38/50	(2006.01)
C22C 38/22	(2006.01)		
C22C 38/24	(2006.01)		
C22C 38/26	(2006.01)		
C22C 38/28	(2006.01)		
C22C 38/32	(2006.01)		
C22C 38/42	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2007 E 07706777 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1985720**

54 Título: **Acero de alta resistencia con excelente insensibilidad frente a la fragilidad por hidrógeno**

30 Prioridad:

20.01.2006 JP 2006012089

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

30.06.2014

73 Titular/es:

**KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.) (100.0%)
10-26, WAKINOHAMA-CHO 2-CHOME, CHUO-KU
KOBE-SHI, HYOGO 651-8585, JP**

72 Inventor/es:

**URUSHIHARA, WATARU ;
SATO, TOSHIKI y
YOSHIHARA, NAO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 472 275 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

Acero de alta resistencia con excelente insensibilidad frente a la fragilidad por hidrógeno

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un acero de alta resistencia para usos estructurales y estructurales para maquinaria, tal como maquinaria de transporte. Más particularmente, la presente invención se refiere a acero de alta resistencia que tiene una resistencia frente a la tracción no inferior a 1800 N/mm² y que es excelente en cuanto a resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno, tal como acero para muelles de suspensión.

La mejora de la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno es un problema importante con el acero de alta resistencia, tal como acero que tiene una resistencia frente a la tracción no inferior a 1800 N/mm². La resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno es una propiedad del acero resistente frente a la fractura que depende del tiempo, debido a la fragilidad del acero que resulta de la absorción de hidrógeno durante el uso. Se han llevado a cabo varios estudios para mejorar la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno. Se considera, en los últimos años, que el aumento del contenido de hidrógeno de un acero con el tiempo a partir del aumento de hidrógeno que penetra en el acero y capaz de moverse dentro del acero, concretamente, hidrógeno susceptible de difusión, es uno de los factores de fractura por fragilidad. Se han llevado a cabo esfuerzos para evitar la fragilidad del acero por medio de inmovilización de hidrógeno susceptible de difusión. Por ejemplo, una técnica divulgada en la Referencia de Patente 1 inmoviliza hidrógeno por medio de la precipitación de un carbonitruro en la estructura de capas de martensita atemperada y ferrita con el fin de evitar la fractura por fatiga.

Existen muchas propuestas para usar precipitados capaces de inmovilizar hidrógeno. La técnica divulgada en la Referencia de Patente 2 evita la fragilidad por hidrógeno por medio de la inmovilización del mismo con carbonitruro de Ti, Nb, Zr, Ta, Hf o Mo.

[Referencia de Patente 1] JP-A-2003-105485

[Referencia de Patente 2] JP-A-10-110247

Además, el documento JP-A-2006-219709 A, como un documento intermedio, divulga un acero de alta resistencia con excelente resistencia frente a la fractura retardada. El documento JP 2005-320602 A divulga un método para formar una película de prevención de la corrosión, en un período corto, y aplicar la misma a estructuras de acero marinas con fines generales. El documento JP 10-001746 A divulga un acero para muelles excelente en cuanto a la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno y la característica de fatiga, producción de un acero para muelles y un muelle que usa el acero para muelles.

En dichas circunstancias, es un objeto de la presente invención proporcionar un acero de alta resistencia que sea más excelente que los aceros convencionales en cuanto a la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno.

En un primer aspecto de la invención, un acero de alta resistencia excelente en cuanto a la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno tiene una resistencia frente a la tracción no inferior a 1800 N/mm², que consiste en un contenido de C de un 0,3 a un 0,7 % (por ciento en masa), un contenido de Cr de un 0,95 a un 5,0 %, un contenido de Mn de un 0,05 a un 0,6 % y un contenido de Si de un 0,7 a un 2,5 %, y que contiene al menos uno de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K, de manera que cumpla las siguientes condiciones:

(1) los límites superiores de contenido de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K son un 0,05 %, y

(2) el contenido de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K cumplen la expresión (1):

$$Cr + \frac{Mn}{4} \leq 1000 \times \left[\frac{Mg + Sr + Ba}{2} + \frac{Li + Na + K}{8} \right] \dots \dots \dots (1)$$

donde, Cr, Mn, Mg, Sr, Ba, Li, Na y K representan el contenido de Cr, Mn, Ca, Mg, Sr, Ba, Li, Na y K en porcentaje en masa, respectivamente, del acero de alta resistencia, que opcionalmente contiene además de un 0,002 a un 0,010 % de N, de un 0,0005 a un 0,005 % de O y de un 0,001 a un 0,025 % de S, y cumple al menos cualquiera de las siguientes condiciones (a) y (b):

(a) el acero de alta resistencia además contiene al menos uno de Ti, Zr, Hf y Nb en un contenido entre un 0,030 y un 0,50 %, y

(b) el acero de alta resistencia además contiene B en un contenido de entre un 0,0005 y un 0,01 %, y puede contener V y/o Mo en un contenido no mayor de un 2 % y mayor de un 0 %, Ni en un contenido no mayor de un 2,0 % y mayor de un 0 % y/o Cu en un contenido no mayor de un 1,0 % y mayor de un 0 %, y el equilibrio de hierro e impurezas inevitables.

Preferentemente, el acero de alta resistencia excelente en cuanto a resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno de la presente invención tiene una capa compuesta continua o discontinua que forma una superficie y que contiene al menos uno de Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na y K, y la capa compuesta ocupa un 20 % de una longitud de unitaria de una sección del acero en un campo de observación o por encima. Preferentemente, la capa compuesta contiene Mg(OH)₂ y CaCO₃.

El acero de alta resistencia de la presente invención tiene una tenacidad de fractura (KIC) de, por ejemplo, 40 MPa√m o por encima.

De manera satisfactoria, la presente invención equilibra los elementos resistentes a la corrosión y los elementos eficaces a la hora de suprimir el decapado por corrosión para proporcionar un acero de alta resistencia excelente en cuanto a la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno en comparación con los aceros de alta resistencia convencionales. El revestimiento de la superficie del acero con la capa compuesta que contiene los elementos especificados puede evitar el decapado por corrosión, de manera que es posible mejorar la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno del acero independientemente de la composición del acero. La capa compuesta formada sobre la superficie de la pieza de acero excelente en cuanto a resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno mejora la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno del acero. De este modo, la presente invención proporciona un acero con elevada resistencia y excelente resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno.

La Figura 1 es una vista en sección que sirve de ayuda para explicar la capa compuesta discontinua que contiene un elemento capaz de formar un hidróxido.

La Figura 2 es una vista de una muestra de ensayo para evaluar la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno.

Los inventores de la presente invención examinaron aceros de alta resistencia en un esfuerzo por reducir el coste de los aceros de alta resistencia, con el fin de mejorar la resistencia, y para reducir la cantidad de hidrógeno susceptible de difusión por medio de la mejora de la resistencia frente a la corrosión para evitar la penetración de hidrógeno en el interior de los aceros de alta resistencia. Los inventores han llevado a cabo experimentos para aumentar el contenido de Cr, concretamente, un elemento que mejora la resistencia frente a la corrosión de los aceros. Los experimentos mostraron que existe una estrecha correlación entre la resistencia y la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno, y que existe una tendencia al deterioro de la resistencia del acero frente a la fragilidad por hidrógeno a pesar de la mejora de la resistencia del acero frente a la corrosión, cuando el contenido de Cr del acero supera un valor predeterminado. Se comprobó que la mejora de la resistencia frente a la corrosión no necesariamente viene acompañada de la mejora de la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno.

De manera más concreta, los experimentos para aumentar el contenido de Cr del acero demostraron que, cuando el contenido de Cr aumentó más allá de un 0,3 %, mejoró la resistencia frente a la corrosión con el aumento del contenido de Cr y la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno disminuyó con el aumento del contenido de Cr. Es decir, no es posible reducir la penetración de hidrógeno en el interior del acero incluso si se aumenta el contenido de Cr para mejorar la resistencia frente a la corrosión. Los inventores de la presente invención llevaron a cabo estudios adicionales y comprobaron que cuando se forman picaduras por corrosión en una capa superficial del acero, el pH del agua recogida en las partes inferiores de las picaduras por corrosión disminuye en gran medida y se genera hidrógeno incluso si el acero tiene una elevada resistencia frente a la corrosión, y la disminución de pH favorece la corrosión para aumentar la profundidad de las picaduras. Por consiguiente, la penetración de hidrógeno en el interior del acero aumenta y se favorece el deterioro de la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno.

Los inventores de la presente invención comprobaron, por medio de estudios adicionales, que se puede evitar la formación de picaduras por corrosión y el avance de la corrosión por medio de la adición de un elemento generador de hidróxido a un acero o por medio de la formación de una capa que contiene un elemento generador de hidróxido en la superficie del acero, y se puede evitar la penetración de hidrógeno en el interior del acero. La presente invención se llevó a cabo sobre la base de las observaciones obtenidas por medio de los experimentos. En la siguiente descripción, se hará referencia a una pieza de acero de alta resistencia que contiene un elemento generador de hidróxido como un primer acero de alta resistencia, un artículo formado a partir del acero de alta resistencia será denominado como primera pieza de acero de alta resistencia, una pieza de acero de alta resistencia de un acero de alta resistencia provisto de un elemento generador de hidróxido que contiene una capa en su superficie será denominada una segunda pieza de acero de alta resistencia, el acero de alta resistencia que forma la segunda pieza de acero de alta resistencia será denominado como segundo acero de alta resistencia, y una pieza de acero de alta resistencia de un acero de alta resistencia formada por medio de conformación de una capa que contiene elementos generadores de hidróxido sobre una superficie de la primera pieza de acero de alta resistencia será denominada tercera pieza de alta resistencia.

Nótese que la segunda pieza de acero de alta resistencia no se encuentra dentro del alcance de la presente invención.

Es necesario que los aceros de alta resistencia que forman la pieza de acero de alta resistencia tengan una resistencia frente a la tracción no inferior a 1800 N/mm², preferentemente de 1900 N/mm² o por encima, del modo

más deseable, de 1950 N/mm². Es un objeto de la presente invención mejorar la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno de un acero que tiene una resistencia frente a la tracción muy elevada. Los aceros de resistencia muy elevada pueden tener una resistencia frente a la tracción elevada del orden de, por ejemplo, 2500 N/mm². Un acero de resistencia frente a la tracción elevada que tiene una resistencia frente a la tracción predeterminada se puede obtener por medio del procesado de un acero mediante tratamientos térmicos para la inactivación y el atemperado por medio de condiciones que se determinan de forma apropiada.

Preferentemente, el primer acero de alta resistencia tiene una tenacidad de fractura (KIC) de 40 MPa√m o más; preferentemente, 45 MPa√m o más, del modo más deseable, 50 MPa√m o más. Los aceros de alta resistencia de la presente invención que tienen resistencia y tenacidad de fractura de niveles no inferiores a los de la resistencia y tenacidad anteriores pueden cumplir las propiedades necesarias de los aceros de alta resistencia para muelles. Aunque no existe límite superior para la tenacidad de fractura, el límite superior para la tenacidad de fractura es del orden de 60 MPa√m en la mayoría de los casos. La presente invención se puede aplicar a casos que no cumplen las condiciones necesarias para la tenacidad de fractura.

El primer acero de resistencia elevada contiene C, que es un elemento esencial para mejorar la aptitud de endurecimiento y mejorar la resistencia de los aceros. El carbono hace que un elemento generador de hidróxido, que resulta difícil de disolver en los aceros, exista de forma estable en una sustancia de carburo o compuesta. Con el fin de demostrar que el C garantiza una resistencia deseada y forma un carburo, el contenido de C de los aceros es de un 0,3 % o más, de manera deseable, de un 0,35 % o más. La tenacidad disminuye, la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno se deteriora y la operabilidad en frío tiende a deteriorarse si el contenido de C es excesivamente elevado. Por tanto, el contenido de C es de un 0,7 % o menos, de manera deseable, de un 0,65 % o menos.

Es una condición indispensable que el primer acero de alta resistencia de la presente invención contenga Cr. El cromo es un elemento que no es caro, tiene efectos de mejora de la resistencia de los aceros, proporciona una resistencia frente a la corrosión y reduce la velocidad de corrosión. Para hacer que el Cr demuestre el efecto anterior, es necesario que el contenido de Cr sea de un 0,95 % o más. El límite inferior del contenido de Cr se puede aumentar cuando sea necesario; el límite inferior del contenido de Cr puede ser, por ejemplo, del orden de un 1,0 % o del orden de un 1,5 %. Existe una tendencia a una mayor formación de picaduras por corrosión a medida que aumenta el contenido de Cr. Aunque Cr mejora la resistencia frente a la corrosión del acero, Cr también tiene un efecto de reducción de pH del líquido recogido en las partes inferiores de las picaduras por corrosión. Se considera que, una vez que se forman las picaduras por corrosión, la profundidad de las picaduras por corrosión aumenta con el tiempo. Por tanto, el contenido de Cr es de un 5,0 % o menos, para evitar la influencia negativa de Cr sobre la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno. Preferentemente, el límite inferior del contenido de Cr es de un 4,0 %, de manera más deseable, un 3,0 %.

El manganeso (Mn) también es un elemento esencial del primer acero de alta resistencia de la presente invención. Es necesario que el contenido de manganeso sea mayor de un 0 %. Aunque Mn no contribuye de manera significativa a la mejora de la resistencia frente a la corrosión, Mn contribuye a mejorar la resistencia. A la vista de la eficacia de refinado de un trabajo de refinado práctico, el límite inferior del contenido de Mn es de un 0,05 % o más, tal como un 0,1 % o más, de manera deseable, un 0,2 % o más. Existe una tendencia a la formación de las picaduras por corrosión a medida que aumenta el contenido de Mn, de manera similar al caso de Cr. Con el fin de reducir el efecto adverso de Mn sobre la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno, el contenido de Mn es de un 0,6 % o menos. Un límite superior preferido del contenido de Mn es un 0,5 %.

Silicio (Si) también es un componente esencial del primer acero de alta resistencia de la presente invención. El silicio contribuye en forma de elemento de endurecimiento de solución de sólidos para mejorar la resistencia y contribuye como elemento de densificación de corrosión para mejorar la resistencia frente a la corrosión. Cuando el contenido de Si está por debajo de un 0,7 %, la resistencia de la matriz es suficiente y la resistencia frente a la corrosión es baja. Cuando el contenido de Si está por encima de un 2,5 %, un carburo no se puede disolver de manera satisfactoria en el acero durante el laminado y durante el calentamiento para la inactivación. Cuando se pretende que el acero de alta resistencia se use como acero para muelles, en particular, es necesario que el acero se caliente a una temperatura elevada para someter el acero a formación uniforme de austenita. Cuando se calienta de este modo acero que tiene un contenido de Si por encima de un 2,5 a temperatura elevada, entonces tiene lugar una decarbonización excesiva en la superficie del muelle fabricado a partir de acero de alta resistencia y se deterioran las características de fatiga del muelle. De este modo, el contenido de Si está entre un 0,7 y un 2,5 % preferentemente, entre aproximadamente un 0,9 % y aproximadamente un 2,2 %, de manera más deseable de aproximadamente un 1,0 a aproximadamente un 2,0 %.

La resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno del primer acero de alta resistencia de la presente invención se mejora por medio de determinación apropiada de la composición química del acero de alta resistencia. El primer acero de alta resistencia contiene al menos uno de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K para cumplir las siguientes condiciones:

(1) el límite superior de contenido de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K es de un 0,05 %, y

(2) el contenido de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K cumple la expresión (2):

$$Cr + \frac{Mn}{4} \leq 1000 \times \left[\frac{Mg + Sr + Ba}{2} + \frac{Li + Na + K}{8} \right] \dots \dots \dots (2)$$

5 donde, Cr, Mn, Mg, Sr, Ba, Li, Na y K representan el contenido de Cr, Mn, Mg, Sr, Ba, Li, Na y K en porcentaje en masa, respectivamente, del acero de alta resistencia.

10 Todos los elementos Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na y K son capaces de formar un hidróxido. Esos elementos son denominados como "elementos de generación de hidróxido". Estos elementos presentes en el acero reaccionan con agua y producen hidróxidos alcalinos. Los iones de hidróxido, concretamente, los grupos OH-, producidos por esos hidróxidos neutralizan los iones del líquido sobre la superficie de la pieza de acero de alta resistencia para evitar la reducción de pH. Por consiguiente, se pueden evitar las picaduras por corrosión, y además se puede evitar el aumento de profundidad de las picaduras por corrosión debidas a la corrosión progresiva de las partes inferiores de las picaduras por corrosión. Los elementos generadores de hidróxido reaccionan con agua para evitar la penetración de hidrógeno producido a partir de agua en un entorno de corrosión en el interior del acero de alta resistencia. Incluso si la composición del acero se vuelve susceptible de picadura por corrosión debido a la adición de Cr y Mn al acero, los elementos generadores de hidróxido evitan las picaduras por corrosión y la proliferación de picaduras por corrosión formadas en la pieza de acero. Dicho efecto de Ca presente en la corrosión es particularmente significativo. La corrosión que contiene Ca es eficaz para evitar las picaduras por corrosión y la proliferación de picaduras por corrosión. El efecto de los elementos generadores de hidróxido sobre el aumento de pH del líquido en la parte profunda de las picaduras por corrosión es significativo, cuando la concentración de iones de hidrógeno en el líquido es de pH 3 o menos. La utilidad de la presente invención es significativa con aceros que tienen una composición que tiene un contenido de Cr y Mn comparativamente elevado y que son susceptibles de picaduras por corrosión y con piezas de acero de alta resistencia destinadas a usos en un entorno altamente corrosivo.

25 Se supone que cabe esperar que el acero de alta resistencia se use como acero para la formación de muelles. Si se forman picaduras por corrosión de forma excesiva en el muelle, las picaduras por corrosión favorecen el desarrollo y la proliferación de fisuras y se deterioran en gran medida las características de fatiga incluso si el muelle tiene tenacidad de fractura elevada debido a que el muelle experimenta un esfuerzo de forma repetida. Por tanto, la supresión de las picaduras por corrosión es particularmente importante con los aceros de alta resistencia para muelles.

30 La condición (1) requiere que el límite superior del contenido de elemento generador de hidróxido sea de un 0,05 %. Cada uno de esos elementos generadores de hidróxido produce iones de hidróxido para evitar la formación y la proliferación de picaduras por corrosión. El efecto supresor de las picaduras por corrosión del elemento generador de hidróxido aumenta con el aumento de su contenido. Por otra parte, debido a que el elemento generador de hidróxido es altamente reactivo con las impurezas presentes en un acero en estado fundido, es posible que el elemento generador de hidróxido genere partículas de compuesto de gran tamaño en el acero y provoque una pérdida significativa en la fabricación del acero. Cuando el elemento generador de hidróxido se encuentra presente en un contenido elevado en el acero, se producen partículas de depósito de gran tamaño en el acero. Dichas partículas de depósito de gran tamaño provocan concentración de esfuerzo y la tensión provocada por las partículas de depósito de gran tamaño aumenta el contenido de hidrógeno y reduce la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno. Cada uno de estos elementos de generación de hidróxido tiene un punto de fusión bajo y un punto de ebullición bajo, y tiene una baja solubilidad con el acero. Por tanto, incluso si se añade una gran cantidad de elemento de generación de hidróxido al acero, únicamente permanece una pequeña cantidad del elemento generador de hidróxido en el acero. Desde este punto de vista, el límite superior del contenido de elemento de generación de hidróxido es de un 0,05 %, preferentemente un 0,01 %, de manera más deseable, un 0,005 %. Las cantidades respectivas de los elementos generadores de hidróxido que se añaden al acero están sometidas a las restricciones impuestas por la Expresión (2). No obstante, resulta deseable que los contenidos del elemento generador de hidróxido no sean mayores que los contenidos necesarios más bajos definidos por medio de la Expresión (2) más un 0,002 %.

55 La condición (2) especifica la relación entre los contenidos de elemento generador de hidróxido del acero de alta resistencia por medio de la Expresión (siguiente) debido a que resulta deseable modificar los contenidos del elemento generador de hidróxido de acuerdo con las cantidades respectivas de Cr y Mn que favorecen las picaduras por corrosión.

$$Cr + \frac{Mn}{4} \leq 1000 \times \left[\frac{Mg + Sr + Ba}{2} + \frac{Li + Na + K}{8} \right] \dots \dots \dots (3)$$

donde, Cr, Mn, Mg, Sr, Ba, Li, Na y K representan el contenido de Cr, Mn, Mg, Sr, Ba, Li, Na y K en porcentaje en masa, respectivamente, del acero de alta resistencia.

5 En el lado izquierdo de la Expresión (3), se supone que el grado de efecto adverso de Cr es "1". Posteriormente, el grado de efecto adverso de Mn es "1/4". Por tanto, se añaden Cr y Mn/4. En el lado derecho de la Expresión (3) se supone que los respectivos grados de contribución de los efectos supresores de picaduras por corrosión de Mg, Sr y Ba son "1/2", y los de Li, Na y K son "1/8". Es necesario determinar los contenidos de elemento generador de hidróxido para que el valor obtenido multiplicando el valor del lado derecho por 1000 no sea menor que el valor del lado izquierdo. Cuando se define la condición representada por medio de expresión (3), la resistencia frente a la corrosión y la resistencia proporcionadas por Cr y Mn, y el efecto supresor de las picaduras por corrosión proporcionado por los elementos generadores de hidróxido se encuentran bien equilibrados. Un estado donde el lado izquierdo es mayor que el lado derecho resulta indeseable, debido a que en dicho estado, el efecto supresor de las picaduras por corrosión resulta insuficiente, la cantidad de hidrógeno que penetra en el acero aumenta y la resistencia del acero frente a la fragilidad por hidrógeno se ve deteriorada.

15 La segunda pieza de acero de alta resistencia del segundo acero de alta resistencia tiene una capa que contiene los elementos generadores de hidróxido en su superficie. La capa compuesta que contiene los elementos generadores de hidróxido y formada en la segunda pieza de acero de alta resistencia evita la penetración de hidrógeno en la segunda pieza de acero de alta resistencia, evita la formación y la proliferación de picaduras por corrosión, y mejora la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno de la segunda pieza de acero de alta resistencia. Por tanto, aunque se requiere que el contenido de C, Cr, Mn y Si del acero útil para mejorar la resistencia, tenacidad de fractura y resistencia frene a la corrosión cumpla la condición anterior, la composición del resto de los elementos generadores de hidróxido no es una condición esencial.

25 La capa compuesta que contiene elementos generadores de hidróxido se puede formar sobre la superficie de la pieza de acero por medio de un proceso electroquímico o un proceso de revestimiento en fase de vapor. El proceso electroquímico sumerge la pieza de acero en una disolución que tiene, por ejemplo, una concentración de ión de Ca de 1 g/l o más y una concentración de ión de Mg de 1 g/l, conecta la pieza de acero a un electrodo negativo, y suministra una corriente de 1 A/dm² o más a la pieza de acero. Por consiguiente, se forma una capa de mezcla de CaCO₃ y Mg(OH)₂ sobre la superficie de la pieza de acero. El proceso de revestimiento en fase de vapor puede formar una película de óxido que contiene óxidos de los elementos generadores de hidróxido por medio de un proceso de revestimiento conocido, tal como un proceso de CVD, un proceso de evaporación a vacío, un proceso de metalizado por bombardeo o un proceso PVD, tal como un proceso de metalizado de iones. De manera deseable, el espesor de la capa compuesta es de 0,1 μm o más, de manera deseable, de 1 μm o más.

35 La capa compuesta que contiene elementos generadores de hidróxido se puede formar directamente sobre la superficie de la pieza de acero o sobre otra película para otros fines (referida simplemente como "película") formada sobre la superficie de la pieza de acero. La capa compuesta se puede revestir con la película. Si se forman otras películas plurales en capas, las capas compuestas plurales se pueden formar cada una entre las capas adyacentes de otras películas. La Figura 1 muestra ejemplos de patrones. En el patrón A, se reviste una pieza de acero de alta resistencia con una película, y se forma una capa compuesta discontinua que contiene elementos generadores de hidróxido sobre la película. En el patrón B, se reviste una pieza de acero de alta resistencia con una película, y se forma una capa compuesta discontinua que contiene elementos generadores de hidróxido en la película. En el patrón C, se forma una capa compuesta discontinua que contiene elementos generadores de hidróxido sobre una superficie de una pieza de acero de alta resistencia y se reviste con una película. Lo que resulta esencial es que las superficie de la pieza de acero de alta resistencia se aisle del aire por medio de la capa compuesta. No existen restricciones particulares sobre la película para otros fines y la película puede ser una cualquiera de las películas que incluyen, por ejemplo, películas de óxido formadas cuando se somete la pieza de acero de alta resistencia a tratamiento térmico para ajustar la resistencia de la pieza de acero de alta resistencia y la estructura del acero de alta resistencia, lubricando las películas formadas cuando se procesa la pieza de acero de alta resistencia y las películas de pintura.

55 Una película compuesta densa y gruesa que cubre una superficie de la pieza de acero tiene un efecto intenso sobre la supresión de la formación y proliferación de las picaduras por corrosión. Desde el punto de vista de las características que se refieren a aspecto, precisión dimensional y aptitud de conformación del revestimiento necesarias para la pieza de acero de alta resistencia, existen muchos casos en los cuales resulta indeseable revestir por completo la superficie de la pieza de acero. En dichos casos, resulta deseable revestir la superficie parcialmente con la capa compuesta. No obstante, debido a que es posible que el efecto supresor de las picaduras por corrosión de la capa compuesta sea insuficiente si la capa compuesta es discontinua, es necesario que la proporción de la longitud total de las partes de la capa compuesta discontinua en una sección de la pieza de acero en un campo de observación con respecto a la longitud de la sección en el campo de observación (que se denomina "longitud unitaria") sea de un 20 % o más. Se prepara una muestra de ensayo por medio de intercalado de una pieza de acero de muestra en un bloque de resina o similar, presentando la sección de la pieza de acero de la muestra de ensayo un acabado de espejo, y se analiza la superficie con acabado de espejo en cuanto al mapa de elementos por medio de EPMA con un aumento entre 1000 y 10000 veces. El mapa de elementos de la sección de la muestra indica los elementos presentes en la capa compuesta por medio de líneas laterales. Se miden las longitudes de las líneas

laterales y se suman para determinar la longitud total. La longitud de la sección de la muestra en el campo de observación se encuentra entre aproximadamente 10 y 100 μm . Se calcula la proporción de longitud total con respecto a longitud unitaria. Preferentemente, se preparan al menos tres muestras de ensayo de la pieza de acero de muestra, y se observan al menos cinco partes de cada muestra de ensayo, en campos de observación, para determinar el mapa de elementos, y se determina la proporción de longitud total con respecto a longitud unitaria por medio del cálculo de la media de los datos medidos sobre las tres muestras de ensayo. Algunas partes de una capa compuesta y algunas partes de la otra capa compuesta se superponen unas con otras, en determinados casos. En dichos casos, se cuentan las partes que se superponen solo una vez como se comprenderá a partir del patrón B mostrado en la Figura 1.

La proporción de la longitud total de la capa compuesta con respecto a la longitud de la muestra de ensayo se denomina "proporción de longitud de tratamiento superficial". Cuando la proporción de longitud de tratamiento superficial está por debajo de un 20 %, el efecto supresor de picaduras por corrosión de la capa compuesta es insuficiente. Aunque la capa compuesta formada en una proporción de longitud de tratamiento superficial grande (proporción de capa de compuesto con respecto a superficie) tiene un efecto intenso supresor de picaduras por corrosión, las características anteriores necesarias para la pieza de acero de alta resistencia se ven deterioradas si la proporción de longitud de tratamiento superficial es excesivamente elevada. Resulta deseable determinar la proporción de tratamiento superficial tomando en consideración los usos de las piezas de acero de alta resistencia y el entorno donde se usa la pieza de acero de alta resistencia. Desde el punto de vista de efecto supresor de las picaduras por corrosión, es preferible que la proporción de longitud de tratamiento superficial sea de un 25 % o más, de manera deseable, un 40 % o más, y puede ser de un 60 % o más. Desde el punto de vista de evitar el deterioro de las características necesarias para la pieza de acero de alta resistencia, es preferible que la proporción de longitud de tratamiento superficial sea de un 90 % o menos, de manera deseable, un 70 % o menos, y puede ser de un 50 % o menos. Se pueden usar selectivamente esos límites superiores y esos límites inferiores en combinación, tomando en consideración los usos de la pieza de acero de alta resistencia y el entorno donde se usa la pieza de acero de alta resistencia. Por ejemplo, si la pieza de acero de alta resistencia es un muelle, se pueden revestir las partes del muelle diferentes de las partes terminales del mismo, para las cuales la precisión dimensional es importante, con la capa compuesta.

La segunda pieza de acero de alta resistencia formada por el segundo acero de alta resistencia tiene una superficie revestida con la capa compuesta. Si el acero de alta resistencia no contiene ningún elemento generador de hidróxido, no se puede evitar la proliferación de picaduras por corrosión cuando se desarrolla corrosión y las partes inferiores de las picaduras por corrosión penetran en el interior de la pieza de acero de alta resistencia. Por tanto, resulta deseable usar la tercera pieza de acero de alta resistencia del tercer acero de alta resistencia formada mediante conformación de la capa compuesta que contiene elementos generadores de hidróxido sobre la superficie de la primera pieza de acero de alta resistencia para evitar las picaduras por corrosión y la proliferación de picaduras por corrosión y para proporcionar una pieza de acero de alta resistencia que tiene una resistencia mejor frente a la fragilidad por hidrógeno.

Los intervalos respectivos de contenido de N, O y S del primer y segundo aceros de alta resistencia pueden controlarse de forma apropiada, y el primer y segundo acero de alta resistencia pueden contener V, Mo, Ti, Zr, Hf, Nb, B, Ni y/o Cu cuando sea necesario. Las cantidades respectivas de esos elementos presentes en el acero de alta resistencia pueden cumplir las siguientes condiciones:

- (i) el contenido de N es de un 0,002 a un 0,010 %.
- (ii) el contenido de O es de un 0,0005 a un 0,005 %.
- (iii) el contenido de S es de un 0,001 a un 0,025 %.
- (iv) la suma de o la suma de parte del contenido de Ti, contenido de Zr, contenido de Hf y contenido de Nb es de un 0,50 % o menos y de un 0,030 % o más.
- (v) el contenido de B es de un 0,01 % o menos y un 0,0005 % o más.
- (vi) la suma de o bien el contenido de V y el contenido de Mo es de un 2 % o menos y más de un 0 %.
- (vii) el contenido de Ni es de un 2 % o menos y más de un 0 % y/o el contenido de Cu es de un 1 % o menos y más de un 0 %.

Esos elementos pueden estar presentes en el acero de alta resistencia de forma individual o en combinación para cumplir las condiciones (i) a (vii).

La resistencia a la fragilidad por hidrógeno del primer y segundo aceros de alta resistencia se pueden mejorar más por medio de la adición apropiada de esos elementos en combinación, para cumplir las condiciones (i) a (vii). Los aceros de alta resistencia que contienen esos elementos en combinación en los valores óptimos especificados por medio de las condiciones (i) a (vii) se denominan aceros especiales. Se describen los elementos presentes en los aceros especiales y los contenidos de los elementos de los aceros especiales.

Condiciones (i), (ii) y (iii) para N, O y S

Se puede controlar el contenido de N, O y S del acero especial. Esos elementos son importantes para la precipitación de nitruros, óxidos, sulfuros de los elementos generadores de hidróxido y compuestos de esos óxidos, nitruros y sulfuros del acero. Esos elementos son capaces de conservar de forma estable los elementos generadores de hidróxido, que son difíciles de retener en el acero debido a sus bajos puntos de fusión y bajos puntos de ebullición. No obstante, se precipita un depósito en partículas de gran tamaño si el contenido de N, O y S es excesivamente elevado. Por tanto, resulta deseable que los intervalos del contenido de N, O y S para los aceros especiales sean más estrechos que los de los aceros ordinarios. Los intervalos deseados para el contenido de N y O son los siguientes.

Contenido de N: de un 0,002 a un 0,010 %

El nitrógeno forma nitruros de los elementos generadores de hidróxido y dispersa de forma estable los nitruros en partículas pequeñas. El contenido de N es de un 0,002 % o más. El límite inferior preferido es de un 0,004 %. El depósito se precipita en partículas de gran tamaño si el contenido de N es excesivamente elevado. Por tanto, el contenido de N es de un 0,010 % o menos. Un límite superior preferido para el contenido de N es de un 0,007 %.

Contenido de O: de un 0,0005 a un 0,005 %

El oxígeno forma óxidos de los elementos generadores de hidróxido y dispersa de forma estable los óxidos en partículas pequeñas. El contenido de O es un 0,0005 % o más. Un contenido de O límite inferior preferido es un 0,001 %. Es muy posible que el depósito precipite en partículas grandes si el contenido de O es excesivamente elevado. Por tanto, el contenido de O es un 0,005 % o menos. Un contenido de O límite superior preferido es un 0,003 %.

Contenido de S: de un 0,001 a un 0,025 %

El azufre forma sulfuros de los elementos generadores de hidróxido y dispersa de forma estable los sulfuros en partículas pequeñas. El contenido de S es un 0,001 % o más. Un contenido de S límite superior preferido es un 0,003 %. Las partículas de gran tamaño de MnS que tienen una capacidad de inmovilización de hidrógeno reducida se precipitan si el contenido de S es excesivamente elevado. Por tanto, el contenido de S es un 0,025 % o menos. Un contenido de S límite superior preferido es un 0,015 %.

Condiciones (iv) para Ti, Zr, Hf y Nb y Condición (v) para B

Cualquier suma del contenido de Ti, Zr, Hf y Nb que cumple la condición (iv) y el contenido B que cumple la condición (v), preferentemente, tanto la suma del contenido de Ti, Zr, Hf y Nb que cumple la condición (iv) como el contenido de B que cumple la condición (v) se controlan como se muestra a continuación.

Uno de o la suma de parte del contenido de Ti, Zr, Hf y Nb: de un 0,030 a un 0,50 %.

Titanio, circonio, hafnio y niobio forman carbonitruros. Los carbonitruros son capaces de inmovilizar de forma eficaz el hidrógeno presente en el acero y mejorar la resistencia del acero frente a la fragilidad por hidrógeno. La suma del contenido de Ti, Zr, Hf y Nb del acero especial es un 0,03 % o más, preferentemente, un 0,04 % o más, del modo más deseable, un 0,05 % o más. No obstante, no solo disminuye la tenacidad del acero, sino que también no se pueden garantizar las cantidades de N, O y S necesarias para estabilizar los elementos generadores de hidrógeno si la suma del contenido de Ti, Zr, Hf y Nb es excesivamente grande. Por tanto, el límite superior de la suma de Ti, Zr, Hf y Nb es un 0,50 %, preferentemente, un 0,3 % y del modo más deseable un 0,1 %.

Contenido de B: de un 0,0005 a un 0,01 %

Tiene lugar la segregación de boro en las fronteras de grano austeníticas para mejorar la aptitud de endurecimiento del acero y para modificar la región de fase gamma no recristalizada hacia el lado de las temperaturas elevadas. El boro facilita la formación de granos austeníticos ampliados y los granos austeníticos ampliados mejoran la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno. Se concentra el boro en una disolución de sólidos para dar lugar a un contenido de boro elevado en la superficie de la pieza de acero y ejerce un efecto de barrera para evitar la penetración de hidrógeno en el interior del acero. El efecto de barrera de B también mejora la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno. De manera más deseable, el contenido de B de límite inferior es un 0,001 % o más. Se precipita un depósito en los granos grandes del acero si el contenido de B del acero es excesivamente elevado y provoca la concentración de la tensión y reduce la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno. De manera más deseable, el contenido de B de límite superior es un 0,005 % o menos.

Los elementos V, Mo, Ni y Cr no son componentes esenciales del acero especial. Los contenidos recomendados de V, Mo, Ni y Cu se muestran a continuación.

Condición (vi): la suma de cualquier contenido de V y contenido de Mo es un 2 % o menos.

Vanadio y molibdeno forman carbonitruros para mejorar la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno por medio de la inmovilización del hidrógeno presente en el acero. Aunque el acero puede contener esos elementos, un V y/o Mo excesivo reduce la tenacidad del acero y hace que el acero se incapaz de contener las cantidades necesarias de N, O y S para estabilizar los elementos generadores de hidróxido. Por tanto, el límite superior de la suma del contenido de V y Mo es un 2 %, preferentemente, un 1,5 %, y del modo más deseable, un 1,0 %. Aunque no existe límite inferior de la suma del contenido de V y Mo, la suma del contenido de V y Mo puede ser, por ejemplo, un 0,01 % o más, preferentemente, un 0,05 % o más, del modo más deseable, aproximadamente un 0,1 % o más.

Condición (vii): el contenido de Ni es un 2 % o menos y/o el contenido de Cu es un 1 % o menos y por encima de un 0 %.

Níquel y cobre son eficaces para mejorar la resistencia a la corrosión del acero y no favorecen las picaduras por corrosión. Por tanto, el acero puede contener Ni y Cu para cumplir la condición (vii). Incluso si el contenido de Ni y Cu del acero aumentan más allá de sus límites superiores, el efecto de mejora de resistencia frente a la corrosión se satura y el coste del acero aumenta de manera inútil. Por tanteo, resulta deseable que el contenido de Ni y Cu no sea mayor que sus límites superiores. Preferentemente, el contenido de Ni de límite superior es un 1,5 %, de manera más deseable, un 1,0 %. Preferentemente, el contenido de Ni de límite inferior es un 0,01 %, de manera más deseable, un 0,05 %. Preferentemente, el contenido de Cu de límite superior es un 0,8 %, de manera más deseable, un 0,6 %. El contenido de Cu de límite inferior es un 0,01 %, de manera más deseable un 0,05 %.

El primer acero de alta resistencia de la presente invención y los aceros especiales son ejemplos preferidos del primer acero de alta resistencia que contiene los componentes químicos anteriores, y los otros elementos son Fe e impurezas inevitables, tales como P, procedentes de las materias primas, materiales, equipos de fabricación y similares.

No existen restricciones particulares sobre el método de fabricación del acero de alta resistencia de la presente invención. Los aceros de alta resistencia de la presente invención se pueden fabricar por uno cualquiera de los métodos generalmente conocidos y los métodos previamente propuestos para la fabricación de aceros de alta resistencia, tales como aceros para muelles de alta resistencia, con la condición de que los aceros de alta resistencia tengan resistencia frente a la tracción, de manera deseable, una tenacidad de fractura, dentro del intervalo especificado por la presente invención. Se prepara un alambre de acero de alta resistencia por medio de descamación de un alambre de acero formado por medio de trefilado del alambre caliente, conformación del alambre de acero descamado con un diámetro y formas predeterminados y trefilado del alambre en frío, y atemperado del alambre de acero por medio de calentamiento en un horno. Se puede atemperar el alambre de acero por medio de calentamiento rápido del alambre de acero por medio de calentamiento por inducción de alta frecuencia o calentamiento de Joule. Es necesario determinar de forma selectiva las condiciones de atemperado, en concreto, las condiciones para la inactivación por formación de austenita y atemperado, de acuerdo con las composiciones de los aceros. La presente invención no establece ninguna restricción sobre el método de preparación del acero de alta resistencia debido a que el acero de alta resistencia contiene únicamente cantidades pequeñas de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K, que son componentes importantes del acero de alta resistencia de la presente invención, y los efectos de esos elementos apenas no dependen del método de fabricación del acero de alta resistencia, y cabe esperar que el efecto de supresión de las picaduras por corrosión de esos elementos sea eficaz tanto si esos elementos están en las fronteras de grano como si se encuentran en los granos, independientemente de la estructura del acero. Resulta deseable que las partes próximas a la superficie del acero de alta resistencia tengan contenidos de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K no inferiores a valores pre-determinados, respectivamente. Las partes próximas a la superficie del acero de alta resistencia se pueden examinar con el fin de garantizar que no existe reducción aparente de los contenidos de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K.

Se puede evaluar la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno por medio de cualquier método apropiado. Se puede someter a ensayo el acero de alta resistencia en cuando a la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno por medio de uno cualquiera de los ensayos de velocidad de tensión-constante, ensayo de velocidad de carga-constante y ensayo de velocidad de tensión lenta. Se puede hacer que el hidrógeno penetre en el interior del acero por medio de corrosión, por medio de uno cualquiera de un método de inmersión en ácido, un método que usa un máquina de ensayo de pulverización de sal y un método que usa una máquina de ensayo de CCT. Resulta deseable llevar a cabo un ensayo de velocidad de tensión lenta a una velocidad de cabecera de 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ o menos y para comparar una muestra de ensayo de un acero penetrado por hidrógeno y una muestra de ensayo de un acero que no ha sido penetrado por hidrógeno, con respecto a la tensión y esfuerzo de fractura. Resulta difícil determinar la cantidad de hidrógeno que ha penetrado en el interior del acero de manera directa por medio de análisis cuantitativo en la actualidad. Se puede determinar, por vía electroquímica, la cantidad de hidrógeno ocluido por el acero en un entorno corrosivo, o se puede determinar por medio electroquímica haciendo que el hidrógeno que ha penetrado en el interior del acero en un entorno corrosivo penetre a través del acero y midiendo la cantidad de hidrógeno que ha penetrado a través del acero. Este acero repite las absorciones y emisiones de hidrógeno. Por tanto, la cantidad medida de hidrógeno que ha penetrado en el acero no es fiable, incluso si la cantidad medida de hidrógeno que ha penetrado en el motor de combustión interna de acero se estima a partir de la cantidad de hidrógeno ocluida o el

hidrógeno que ha penetrado a través del acero, medida en un momento dado. Por tanto, resulta deseable emplear el método anterior subjetivo de evaluación de la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno.

- 5 El método de evaluación de la resistencia frente a la corrosión puede ser uno cualquiera de o una combinación de algunos de los diferentes métodos de ensayo, incluyendo un ensayo de corrosión atmosférica, un ensayo de inmersión en disolución ácida, un ensayo de pulverización de sal y un ensayo de humedad-constante y temperatura-constante. Preferentemente, la resistencia frente a la corrosión del acero se somete a ensayo en un entorno de condiciones similares a las del entorno donde cabe esperar que el acero se encuentre en uso. Por ejemplo, si se pretende que el acero forme muelles de suspensión para automóviles, no resulta deseable sumergir el
- 10 acero en una disolución de ácido fuerte. Resulta deseable evaluar la resistencia del acero frente a la corrosión por medio de ensayo combinación de corrosión de ciclos que incluye pulverización de sal y humectación.

Ejemplos

- 15 De manera más concreta, la invención se describe en términos de los ejemplos de aceros de alta resistencia que son realizaciones de la presente invención. Debe entenderse que los siguientes ejemplos no son restrictivos.

Experimentos Nos. 1 a 10 y 18

- 20 Se fundieron los aceros de ensayo, cada uno de 150 kg de peso, que contenían componentes químicos en cantidades (porcentaje en masa) mostrados en la Tabla 1 y que contenía Fe e impurezas inevitables, en un horno de fusión de vacío. Se colaron los aceros de ensayo fundidos para obtener lingotes de 150 kg, y se enfriaron dichos lingotes. Se forjó cada uno de los lingotes para dar lugar a una barra de acero de 25 mm de diámetro. Se procesó la barra de acero por medio de trefilado para obtener una varilla de acero de 12,5 mm de diámetro. Posteriormente, se sometió la varilla de acero a inactivación y atemperado para ajustar su dureza a una dureza entre HRC 55 y HRC
- 25 57.

- A partir de cada uno de los aceros de ensayo, se cortaron muestras de ensayo de resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno mostradas en la Figura 2 para el ensayo de resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno, muestras de corrosión de 10 mm de diámetro y 10 mm de longitud para el ensayo de medición de corrosividad y picaduras por corrosión, concretamente, muestras de ensayo CT y muestras de ensayo de tenacidad por fractura para el ensayo de tenacidad por fractura. Se preparó cada una de las muestras de ensayo de tenacidad por fractura por medio de conformación de una pre-fisura de fatiga cuya longitud es de 3 mm en una muestra de ensayo similar a la muestra de ensayo CT.
- 30
- 35

- Los experimentos Nos. 9 y 10 determinaron las proporciones de longitud de tratamiento que se muestran en la Tabla 2 sumergidas en una disolución acuosa que contenía 20 g/l de iones de Ca, y 50 g/l de iones Mg, conectada la muestra de ensayo al terminal negativo de una fuente de energía y una corriente de 1 A/dm² durante un tiempo entre 30 y 300 minutos, a través de la muestra de ensayo para la electrólisis, con el fin de depositar una capa mixta de CaCO₃ y Mg(OH)₂ sobre la superficie de la muestra de ensayo. Se determinó la longitud de tratamiento superficial por medio del método anterior.
- 40

- Se midió la tenacidad de fractura (KIC) por medio de un dispositivo de ensayo de tracción a temperatura ambiente en la atmósfera. Se evaluaron los valores de KIC de 40 MPa√m o más como satisfactorios, y los de 50 MPa√m o más como muy elevados.
- 45

- Se llevó a cabo el ensayo de resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno de la siguiente forma. Se desengrasó la muestra de ensayo de la forma que se muestra en la Figura 2 por medio de desengrasado por ultrasonidos usando acetona, se revistió la parte ensartada de la muestra de ensayo con una resina. Posteriormente, se sometió a un ensayo de catorce ciclos de 24 incluyendo una etapa de pulverización de sal de 8 horas usando una disolución de un 5% de sal y una etapa de humectación de 16 horas en una atmósfera de una temperatura de 35 °C y una humedad de un 60 %. A continuación, se sometió a ensayo la muestra por medio de un ensayo de SSRT a una velocidad de cabecera de 2x 10⁻³ mm/minuto en un dispositivo de ensayo de SSRT para medir la resistencia frente a la rotura de la muestra de ensayo. Se evaluó que las muestras con una resistencia a la rotura de 1200 MPa o menos presentaban una resistencia inferior frente a la fragilidad por hidrógeno, se evaluó que las que tenían una resistencia de rotura de 1400 MPa resultaban satisfactorias en cuanto a la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno, y las que tenían una resistencia de rotura de 1600 MPa eran excelentes en cuanto a la resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno.
- 50
- 55

- El ensayo de resistencia frente a la corrosión usó muestras de ensayo de 10 mm x 50 mm x 1mm (espesor). Se midieron el peso W1 de la muestra de ensayo y el área S (aproximadamente 500 mm²) de una parte de 10 mm x 50 mm de la superficie de la muestra de ensayo. Posteriormente, se desengrasó la muestra de ensayo por medio de desengrasado por ultrasonidos usando acetona, se revistió una de las dos superficies principales lisas de la muestra con una resina, y posteriormente se sometió la muestra de ensayo a catorce ciclos del proceso de corrosión anterior.
- 60
- 65 Tras retirar el revestimiento de resina de la superficie de la muestra de ensayo, se sometió la muestra de ensayo repetidamente a un proceso de inmersión para sumergir la muestra de ensayo en una disolución acuosa que

5 contenía 180 g/l de NaOH y 30 g/l de KMnO_4 y un proceso de electrólisis que sumerge la muestra de ensayo en una disolución acuosa que contiene 100 g/l de $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ conecta la muestra de ensayo a un terminal negativo de un suministro de energía y suministra una corriente de 1 A/dm^2 o más a través de la muestra de ensayo para retirar químicamente la corrosión de la misma. Posteriormente, se midió el peso W_2 de la muestra de ensayo. A continuación, se calculó la reducción de peso de la muestra de ensayo: $(W_1 - W_2)/S$. Cada una de las reducciones de peso por corrosión que se muestra en la Tabla 2 es la media de las tres muestras de ensayo de cada uno de los aceros de ensayo.

10 Se intercaló la muestra de ensayo sometida a ensayo por medio del ensayo de corrosión en un bloque de resina. Se cortó el bloque de resina para exponer una sección de la muestra de ensayo, se observó la sección de la muestra de ensayo al microscopio óptico con un aumento de 100 veces y se dibujó la línea media de referencia como una línea de frontera irregular entre la resina y la muestra de ensayo. Posteriormente, se midió la profundidad de la picadura más profunda con el microscopio óptico con un aumento de 400 veces. Se observaron diez partes de cada muestra de ensayo. Cada una de las profundidades de picadura que se muestra en la Tabla 2 es la media de treinta profundidades de picadura medidas de las diez partes de cada una de las tres muestras de ensayo de cada acero de ensayo.

15 Los aceros que tienen una reducción de peso por corrosión de 900 g/m^2 o menos y una profundidad de picadura por corrosión de $75 \mu\text{m}$ o menos pueden obtener un grado satisfactorio de resistencia frente a la corrosión, y los que tienen una reducción de peso por corrosión de 700 g/m^2 o menos y una profundidad de picadura por corrosión de $50 \mu\text{m}$ o menos puede obtener un grado excelente de resistencia frente a la corrosión.

Tabla 1

Muestra de ensayo	C	Si	Cr	Mn	Mg	Ca	Sr, Ba, Li, Na, K	Cr + (Mn/4)	Valor del lado derecho de la expresión	N	O	S	V	Mo	V + Mo	Ti, Zr, Hf, Nb	B	Ni	Cu	Observaciones a)
A	0,49	1,71	0,45	0,48	0,0028	-	-	0,57	1,40	0,0038	0,0017	0,005	0,16	-	0,16	Ti:0,073	-	-	-	A
B	0,53	2,00	0,55	0,15	-	-	-	0,59	0,00	0,0040	0,0013	0,007	0,11	-	0,11	Ti:0,061	-	-	-	A
C	0,40	2,02	2,25	0,25	-	0,0018	-	2,31	1,80	0,0035	0,0010	0,003	0,15	0,12	0,27	Ti:0,047	-	-	-	A
D	0,42	1,98	5,27	0,25	0,0035	0,0045	-	5,33	6,25	0,0038	0,0020	0,010	0,10	-	0,10	Ti:0,075	-	-	-	A
E	0,61	2,24	0,75	1,19	0,0017	0,0025	-	1,05	3,35	0,0047	0,0015	0,009	-	0,20	0,20	Ti:0,048	-	-	-	A
F	0,75	1,55	0,90	0,20	0,0025	0,0015	-	0,95	2,75	0,0045	0,0017	0,003	0,10	0,10	0,20	Ti:0,091	-	-	-	A
G	0,41	0,52	1,02	0,24	-	0,0018	-	1,08	1,80	0,0057	0,0035	0,005	0,12	0,10	0,22	Ti:0,072	-	-	-	A
H	0,63	2,98	2,46	0,55	0,0024	0,0018	-	2,60	3,00	0,0064	0,0025	0,004	0,15	0,75	0,90	Ti:0,066	-	-	-	A
N	0,38	2,45	1,25	0,20	0,0031	-	-	1,30	1,55	0,0051	0,0016	0,006	0,15	-	0,15	Ti:0,072 Hf:0,005	-	-	-	C

Tabla 2

Experimento N°.	Muestra de Ensayo N°. 1)	Resistencia frente a la tracción (N/mm ²)	Proporción de longitud de tratamiento superficial (%)	Tenacidad de fractura (MPa·√m)	Resistencia frente a la corrosión		Resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno		Observaciones 2)
					Reducción de peso por corrosión (g/m ²)	Profundidad de la picadura por corrosión (μm)	Resistencia de rotura (MPa)		
1	A	1920	-	46	1081	48	1001	d	
2	B	1904	-	43	991	115	929	d	
3	C	1899	-	53	822	79	1183	d	
4	D	1907	-	51	799	82	1017	d	
5	E	1902	-	41	941	75	993	d	
6	F	1941	-	30	790	27	810	d	
7	G	1896	-	54	989	41	1150	d	
8	H	1913	-	38	777	39	975	d	
9	B	1921	12,0	43	966	111	1026	d	
10	B	1900	25,0	43	891	53	1220	e	
18	N	1931	-	53	791	55	1536	h	

1) a: Acero en el ejemplo comparativo, c: Primer acero de alta resistencia (Acero Especial)

2) d: Ejemplo comparativo, e: segundo acero de alta resistencia, h: Primer Acero de Alta Resistencia (Acero Especial)

La muestra de ensayo del Experimento N°. 1 tuvo un contenido de Cr bajo y su reducción de peso por corrosión fue grande. No obstante, la profundidad de la picadura por corrosión fue comparativamente pequeña debido a que el acero contenía elementos de generación de hidróxido. La muestra de ensayo del Experimento N°. 2 no contenía ningún elemento generador de hidróxido y no cumplió la condición (2) representada por la Expresión (1). La
5 profundidad de la picadura por corrosión de la muestra de ensayo fue la más grande entre las de las muestras de ensayo usadas en los experimentos. La muestra de ensayo del Experimento N°. 3 contenía los elementos generadores de hidróxido con contenidos bajos en comparación con su contenido de Cr y Mn, y no cumplió la condición (2) representada por medio de la Expresión (1). La profundidad de la picadura por corrosión en la muestra de ensayo del Experimento N°. 3 fue grande. Las muestras de ensayo de los Experimentos Nos. 4 y 5 tuvieron un
10 contenido de Mn elevado, respectivamente. El efecto supresor de la proliferación de picaduras por corrosión de los elementos generadores de hidróxido presentes en las muestras de ensayo para los Experimentos Nos. 4 y 5 resultó insatisfactorio.

Cada una de las muestras de ensayo para los Experimentos Nos. 6 y 8 tuvo un contenido de C elevado y un contenido de Si elevado, y cumplieron la condición (2) representada por la Expresión (1). Por tanto, las profundidades de las picaduras por corrosión en las muestras de ensayo para los Experimentos Nos. 6 y 8 fueron pequeñas, pero su tenacidad de fractura fue baja y su resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno fue mala. La muestra de ensayo del Experimento N°. 7 tuvo un bajo contenido de Si y un contenido de Cr dentro del intervalo de contenido especificado por la presente invención. No obstante, la muestra de ensayo tuvo una reducción de peso por corrosión grande y una mala resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno. Se preparó una muestra de ensayo para el Experimento N°. 9 por medio de revestimiento de la superficie de la muestra de ensayo para el Experimento N°. 2 con una capa compuesta que contenía los elementos generadores de hidróxido. La cantidad de capa compuesta fue insuficiente, es decir, el compuesto tuvo una proporción de longitud de tratamiento superficial excesivamente baja, y el efecto de la capa compuesta sobre la mejora de la resistencia frente a la fragilidad por
25 hidrógeno resultó insatisfactorio. Se preparó una muestra de ensayo para el Experimento N°. 10 por medio de revestimiento de la superficie de la muestra de ensayo para el Experimento N°. 2 con una capa compuesta que contenía cantidades apropiadas de los elementos generadores de hidróxido. La muestra de ensayo del Experimento N°. 1 tuvo picaduras por corrosión de una profundidad muy pequeña y tuvo una resistencia frente a la fragilidad por corrosión considerablemente mejorada.

30 La muestra de ensayo usada en el Experimento N°. 18 fue de acero especial entre los primeros aceros. La muestra de ensayo del Ensayo N°. 18 tuvo una excelente resistencia frente a la corrosión y resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno.

35 Los aceros de alta resistencia primero y tercero de la presente invención son excelentes en cuanto a resistencia frente a la corrosión y resistencia frente a la fragilidad por hidrógeno y son aceros óptimos para su uso como aceros para muelles de alta resistencia para conformar muelles de acero para su uso en condiciones adversas que provocan corrosión y fatiga. Se puede aplicar el acero de alta resistencia primero y segundo para conformar partes de acero que incluyen engranajes, miembros deslizantes, astiles, cojinetes y similares para máquinas de construcción de automóviles y máquinas industriales así como para partes de automóviles que incluyen engranajes,
40 tornillos y similares.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un acero de alta resistencia que tiene una resistencia frente a la tracción no mayor de 1800 N/mm², que consiste en un contenido de C de un 0,3 a un 0,7 % (por ciento en masa), un contenido de Cr de un 0,95 a un 5,0 %, un contenido de Mn de un 0,05 a un 0,6 %, y un contenido de Si de un 0,7 a un 2,5 %, y que contiene al menos uno de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K, para cumplir las siguientes condiciones:

(1) los límites superiores de contenido de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K son un 0,05 %, y

(2) el contenido de Mg, Sr, Ba, Li, Na y K cumplen la Expresión (1):

$$10 \quad Cr + \frac{Mn}{4} \leq 1000 \times \left[\frac{Mg + Sr + Ba}{2} + \frac{Li + Na + K}{8} \right] \dots\dots\dots (1)$$

15 donde, Cr, Mn, Mg, Sr, Ba, Li, Na y K representan el contenido de Cr, Mn, Mg, Sr, Ba, Li, Na y K en porcentaje en masa, respectivamente, del acero de alta resistencia que opcionalmente contiene además de un 0,002 a un 0,010 % de N, de un 0,0005 a un 0,005 % de O y de un 0,001 a un 0,025 % de S, y cumple al menos cualquiera de las siguientes condiciones (a) y (b):

20 (a) el acero de alta resistencia además contiene al menos uno de Ti, Zr, Hf y Nb en un contenido entre un 0,030 y un 0,50 %, y

(b) el acero de alta resistencia además contiene B en un contenido de entre un 0,0005 y un 0,01 %, y

25 que contiene opcionalmente además V y/o Mo con un contenido no mayor de un 2 % y mayor de un 0 %, que contiene opcionalmente además Ni con un contenido no mayor de un 2,0 % y mayor de un 0 % y/o Cu con un contenido no mayor de un 1,0 % y mayor de un 0 %, y un equilibrio de hierro e impurezas inevitables.

2. El acero de alta resistencia de acuerdo con la reivindicación 1, provisto de una capa compuesta superficial continua o discontinua que contiene al menos uno de Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na y K y que ocupa un 20 % de una longitud unitaria de una sección del acero en un campo de observación o por encima.

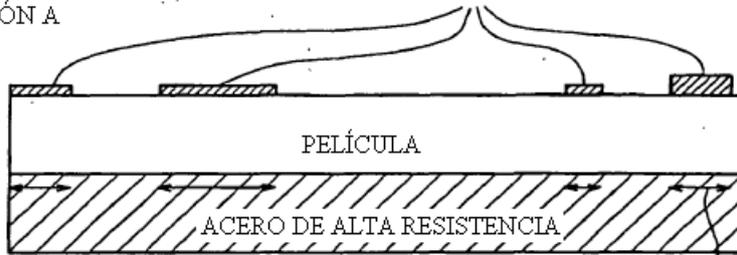
- 30 3. El acero de alta resistencia de acuerdo con la reivindicación 2, donde la capa compuesta superficial contiene Mg(OH)₂ y CaCO₃.

4. El acero de alta resistencia de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el acero de alta resistencia tiene una tenacidad de fractura (KIC) de 40 MPa√m o más.

FIG. 1

CAPA COMPUESTA QUE CONTIENE
ELEMENTOS GENERADORES DE HIDRÓXIDO

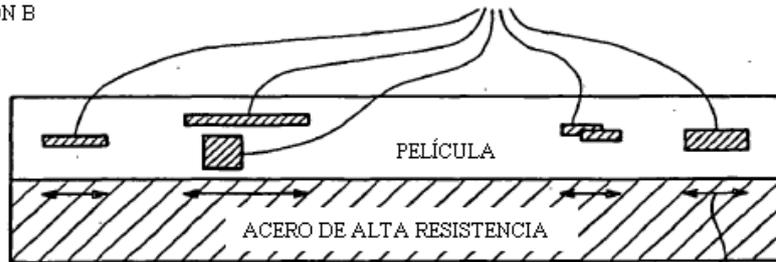
PATRÓN A



LONGITUD DE LA
CAPA COMPUESTA

CAPA COMPUESTA QUE CONTIENE
ELEMENTOS GENERADORES DE HIDRÓXIDO

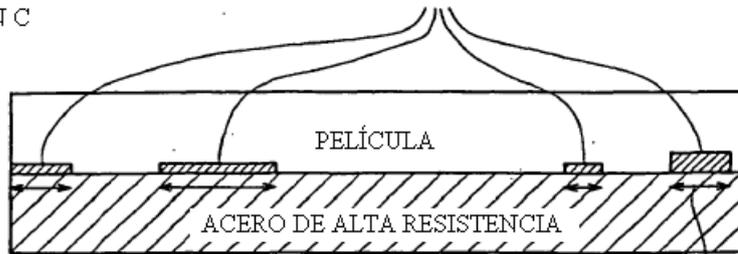
PATRÓN B



LONGITUD DE
LA CAPA COMPUESTA

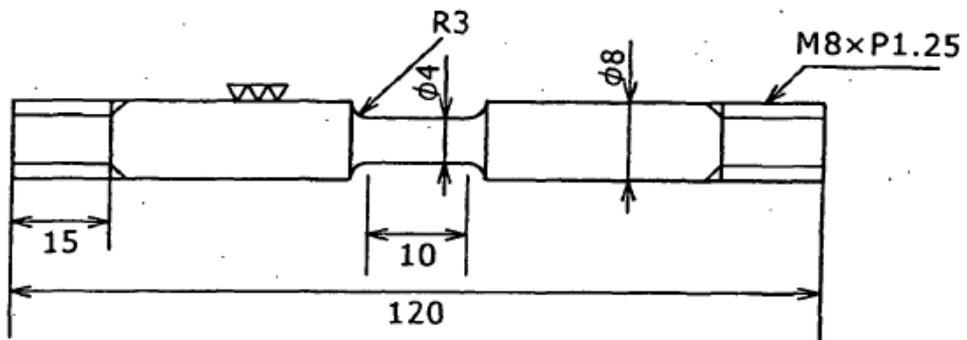
CAPA COMPUESTA QUE CONTIENE
ELEMENTOS GENERADORES DE HIDRÓXIDO

PATRÓN C



LONGITUD DE LA
CAPA COMPUESTA

FIG. 2



UNIDAD: mm