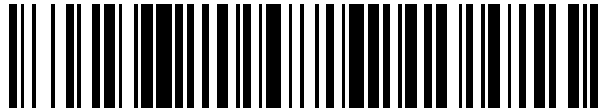


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 053**

51 Int. Cl.:

<b>C21D 1/06</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/14</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/76</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/16</b>	(2006.01)
<b>C21D 9/52</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/34</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/58</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/42</b>	(2006.01)
<b>C23C 8/26</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/44</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/46</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/48</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/50</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/08</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/54</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/12</b>	(2006.01)	<b>C23C 8/32</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2011 E 11753528 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2546380**

54 Título: **Alambrón de acero de alta tenacidad y perno de alta tenacidad con excelente resistencia a fractura retardada, y método para su fabricación**

30 Prioridad:

**11.03.2010 JP 2010054648**

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

**16.09.2016**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)  
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**HIRAKAMI, DAISUKE;  
CHIDA, TETSUSHI y  
TARUI, TOSHIMI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 583 053 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

Alambrón de acero de alta tenacidad y perno de alta tenacidad con excelente resistencia a fractura retardada, y método para su fabricación

### Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un acero de alta tenacidad que se usa para alambres, barras de acero PC (barras de acero para uso en hormigón pretensado), etc., más particularmente se refiere a un acero de alta tenacidad y pernos de alta tenacidad de una resistencia a tracción de 1300 MPa o mayor que tienen una excelente resistencia a la fractura retardada y a métodos para la producción de los mismos.

### Técnica anterior

- 10 El acero de alta tenacidad que se usa en grandes cantidades para máquinas, automóviles, puentes y estructuras de edificación es acero de medio carbono con una cantidad de C de 0,20 a 0,35%, por ejemplo, SCr, SCM, etc. definido por JIS G 4104 y JIS G 4105 que está templado y revenido. Sin embargo, en todos los tipos de aceros, si la resistencia a tracción supera los 1300 MPa, aumenta el riesgo de que ocurra fractura retardada.

- 15 Como los métodos para mejorar la resistencia a la fractura retardada del acero de alta tenacidad, es efectivo el método de fabricación de una estructura de acero en una estructura de bainita o el método de refinado de los granos de austenita previos.

- 20 PLT 1 describe un acero que se refina en granos de austenita previos y con resistencia a la fractura retardada mejorada, mientras que PLT 2 y 3 describen aceros que suprimen la segregación de los ingredientes del acero para mejorar la resistencia a la fractura retardada. Sin embargo, con el refinamiento de los granos de austenita previos o con la supresión de la segregación de ingredientes, es difícil mejorar en gran medida la resistencia a la fractura retardada.

Una estructura de bainita contribuye a la mejora de la resistencia a la fractura retardada, pero la formación de una estructura de bainita requiere elementos aditivos adecuados o tratamiento térmico, de manera que se eleva el coste del acero.

- 25 PLT 4 a 6 describen alambres para pernos de alta tenacidad que contienen de 0,5 a 1,0% en masa de C, en los que una razón de área del 80% o mayor que la estructura de perlita es fuertemente requerida para conferir una tenacidad de 1200 N/mm<sup>2</sup> o más, y una excelente resistencia a la fractura retardada. Sin embargo, los alambres que se describen en PLT 4 a 6 son de alto coste debido al proceso de estirado. Además, la fabricación de alambres gruesos es difícil.

- 30 PLT7 describe un muelle helicoidal en el que se evita el desarrollo de una fractura retardada después del laminado en frío, usando un alambre revenido en aceite que tiene una dureza en la parte interna de la sección transversal de  $\geq$  Hv 550. Sin embargo, el muelle helicoidal tiene una dureza de la capa superficial después de la nitruración de Hv 900 o mayor, y un producto, por ejemplo, en forma de perno o barra de acero PC, tiene una baja fractura retardada a una alta tensión de carga. Por lo tanto, el desarrollo de una fractura retardada en un entorno de corrosión severa es un problema.

- 35 PLT8 describe un acero de alta tenacidad que tiene excelente resistencia a la fractura retardada compuesto principalmente de estructura de martensita revenida, que se obtiene nitrurando un acero que tiene una cierta composición. El acero de alta tenacidad descrito en PLT8 muestra una resistencia a la fractura retardada incluso en un entorno de corrosión que contiene hidrógeno.

- 40 No obstante, los entornos de corrosión recientemente se han hecho más severos, y se necesita un acero de alta tenacidad que muestre excelente resistencia a la fractura retardada incluso en entornos de corrosión severos.

### Lista de citas

Bibliografía de patentes

PLT 1: JP-B2-64-4566

- 45 PLT 2: JP-A-3-243744

PLT 3: JP-A-3-243745

PLT 4: JP-A-2000-337332

PLT 5: JP-A-2000-337333

PLT 6: JP-A-2000-337334

PLT 7: JP-A-10-251803

PLT 8: JP-A-2009-299180

El documento JP H10 141341 A describe un perno de alta tenacidad de excelente fractura retardada.

### Compendio de la invención

#### 5 Problema técnico

Como se ha explicado anteriormente, en aceros de alta tenacidad, existe un límite para mejorar la resistencia a la fractura retardada por métodos convencionales. Como un método para mejorar la resistencia a la fractura retardada, existe un método en el que se provoca que se difundan precipitados finos en el acero y el hidrógeno es atrapado por los precipitados. Sin embargo, incluso si se emplea este método, es difícil suprimir eficazmente la fractura retardada cuando la cantidad de hidrógeno que entra desde el exterior es grande.

La presente invención, a la vista de la actual situación, tiene como objeto proporcionar un acero de alta tenacidad (alambón o barra de acero PC) y un perno de alta tenacidad que presenta una excelente resistencia a la fractura retardada incluso en un entorno corrosivo severo y métodos de producción para producirlos de manera económica.

#### Solución al problema

15 Los inventores llevaron a cabo una investigación intensiva sobre las técnicas para resolver el problema anterior. Como resultado, aprendieron que si (a) se descarbura y nitrura la superficie del acero (a1) para formar una región de bajo carbono para suprimir el endurecimiento y (a2) se forma una capa nitrurada para obstaculizar la absorción de hidrógeno, la resistencia a la fractura retardada mejora notablemente.

La presente invención se realizó basándose en el descubrimiento anterior y tiene como núcleo esencial lo siguiente:

20 (1) Un alambón de acero que tiene una resistencia a tracción de 1300 MPa o mayor que consiste en un % en masa, C: de 0,10 a 0,55%, Si: de 0,01 a 3%, y Mn: de 0,1 a 2%, que contiene además uno o más de Cr: de 0,05 a 1,5%, V: de 0,05 a 0,2%, Mo: de 0,05 a 0,4%, Nb: de 0,001 a 0,05%, Cu: de 0,01 a 4%, Ni: de 0,01 a 4%, y B: de 0,0001 a 0,005%, que opcionalmente contiene además uno o más de Al: de 0,003 a 0,1%, Ti: de 0,003 a 0,05%, Mg: de 0,0003 a 0,01%, Ca: de 0,0003 a 0,01% y Zr: de 0,0003 a 0,01%, y que tiene el resto de Fe e impurezas inevitables, siendo la estructura una estructura principalmente de martensita revenida,

estando formada la superficie del alambón de acero de

(a) una capa nitrurada que tiene un espesor desde la superficie del alambón de acero de 200  $\mu\text{m}$  o mayor y una concentración de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del alambón de acero en 0,02% en masa o mayor y

30 (b) una región de bajo carbono que tiene una profundidad desde la superficie del alambón de acero de 100  $\mu\text{m}$  o mayor a 1000  $\mu\text{m}$  o menor, y que tiene una concentración de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del alambón de acero, y

en el que la martensita revenida tiene una razón de área de 85% o mayor.

35 (2) Un alambón de acero de alta tenacidad como se expone en dicho punto (1) caracterizado por que, debido a la presencia de la capa nitrurada y una región de bajo carbono, el contenido de hidrógeno absorbido en el alambón de acero es 0,10 ppm o menor y el contenido de hidrógeno difusible crítico del alambón de acero es 0,20 ppm o mayor.

(3) Un alambón de acero de alta tenacidad como se expone en uno cualquiera de dichos puntos (1) a (2) caracterizado por que la capa nitrurada tiene un espesor de 1000  $\mu\text{m}$  o menor.

40 (4) Un alambón de acero de alta tenacidad como se expone en uno cualquiera de dichos puntos (1) a (3) caracterizado por que el acero tiene una tensión residual compresiva en la superficie de 200 MPa o mayor.

45 (5) Un perno de alta tenacidad que tiene una resistencia a tracción de 1300 MPa o mayor obtenido trabajando un alambón de acero que consiste en, en % en masa, C: de 0,10 a 0,55%, Si: de 0,01 a 3%, y Mn: de 0,1 a 2%, que contiene además uno o más de Cr: de 0,05 a 1,5%, V: de 0,05 a 0,2%, Mo: de 0,05 a 0,4%, Nb: de 0,001 a 0,05%, Cu: de 0,01 a 4%, Ni: de 0,01 a 4%, y B: de 0,0001 a 0,005%, que opcionalmente contiene además uno o más de Al: de 0,003 a 0,1%, Ti: de 0,003 a 0,05%, Mg: de 0,0003 a 0,01%, Ca: de 0,0003 a 0,01%, y Zr: de 0,0003 a 0,01%, y que tiene el resto de Fe e impurezas inevitables, siendo la estructura una estructura principalmente de martensita revenida,

estando formada la superficie del perno con

(a) una capa nitrurada que tiene un espesor desde la superficie del perno de 200  $\mu\text{m}$  o mayor y una concentración de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del alambón de acero en 0,02% en masa o mayor y

5 (b) una región de bajo carbono que tiene una profundidad desde la superficie del perno de 100  $\mu\text{m}$  o mayor a 1000  $\mu\text{m}$  o menor y que tiene una concentración de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos que la concentración de carbono del alambón de acero, y

en el que la martensita revenida tiene una razón de área de 85% o mayor.

10 (6) Un perno de alta tenacidad como se expone en dicho punto (5) caracterizado por que, debido a la presencia de la capa nitrurada y la región de bajo carbono, el contenido de hidrógeno absorbido en el perno es de 0,10 ppm o menor y el contenido de hidrógeno difusible crítico del perno es 0,20 ppm o mayor.

(7) Un perno de alta tenacidad como se expone en uno cualquiera de dichos puntos (5) a (6), caracterizado por que la capa nitrurada del perno tiene un espesor de 1000  $\mu\text{m}$  o menor.

15 (8) Un perno de alta tenacidad como se expone en uno cualquiera de dichos puntos (5) a (7), caracterizado por que el perno tiene una tensión residual compresiva en la superficie de 200 MPa o mayor.

(9) Un método de producción de un alambón de acero de alta tenacidad como se expone en uno cualquiera de dichos puntos (1) a (4), caracterizado por

20 (1) calentar un alambón de acero que tiene una composición como se expone en dicho punto (1) para  $\text{Ac}_3$  a 950°C durante 30 a 90 minutos para formar una región de bajo carbono que tiene una profundidad desde la superficie del acero de 100  $\mu\text{m}$  o mayor a 1000  $\mu\text{m}$  o menor y que tiene una concentración de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del alambón de acero, enfriarlo después tal cual a una velocidad de enfriamiento de 5°C/s o mayor en el intervalo de 700 a 300°C para convertir la estructura de acero en una estructura principalmente de martensita, después

25 (2) nitrurar el alambón de acero manteniéndolo a 500°C o menos en una atmósfera que contiene amonio o nitrógeno durante de 1 a 12 horas para formar sobre la superficie del alambón de acero una capa nitrurada que tiene una concentración de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del acero en 0,02% en masa y que tiene un espesor desde la superficie del alambón de acero de 200  $\mu\text{m}$  o mayor y convertir la estructura de acero en martensita revenida, teniendo la martensita revenida una razón de área de 85% o mayor

30 (10) Un método de producción de un alambón de acero de alta tenacidad como se expone en dicho punto (9) caracterizado por que la capa nitrurada tiene un espesor de 1000  $\mu\text{m}$  o menor.

(11) Un método de producción de un perno como se expone en uno cualquiera de los puntos (5) a (8),

siendo el método de producción de un perno excelente en resistencia a la fractura retardada, caracterizado por

35 (1) calentar un perno obtenido trabajando un alambón de acero que tiene una composición como se expone en dicho (5) para  $\text{Ac}_3$  a 950°C durante 30 a 90 minutos para formar una región de bajo carbono que tiene una profundidad desde la superficie del perno de 100  $\mu\text{m}$  o mayor hasta 1000  $\mu\text{m}$  o menor y que tiene una concentración de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del alambón de acero, enfriarlo después tal cual a una velocidad de enfriamiento de 5°C/s o mayor en el intervalo de 700 a 300°C para convertir la estructura de acero en una estructura principalmente de martensita, después

40 (2) nitrurar el perno manteniéndolo a 50,0°C o menor en una atmósfera que contiene amonio o nitrógeno durante de 1 a 12 horas para formar sobre la superficie del perno una capa nitrurada que tiene una concentración de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del alambón de acero en 0,02% en masa y que tiene un espesor desde la superficie del perno de 200  $\mu\text{m}$  o mayor y convertir la estructura de acero en una martensita revenida, teniendo la martensita revenida una razón de área de 85% o mayor

45 (12) Un método de producción de un perno como se expone en dicho (11), caracterizado por que la capa nitrurada tiene un espesor de 1000  $\mu\text{m}$  o menor.

#### **Efecto ventajoso de la invención**

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un acero de alta tenacidad (alambón o barra de acero PC) y un perno de alta tenacidad que exhibe una excelente resistencia a la fractura retardada incluso en un entorno corrosivo severo y métodos de producción capaces de producir los mismos de forma económica.

**Breve descripción de los dibujos**

La FIG. 1(a) es una vista que muestra esquemáticamente una curva de desprendimiento de hidrógeno que se obtiene mediante análisis de hidrógeno por análisis de desorción térmica.

5 La FIG. 1(b) es una vista que muestra esquemáticamente la relación entre un tiempo de fractura obtenido mediante un ensayo de fractura retardada a carga constante de un acero y una cantidad de hidrógeno difusible.

La FIG. 2 es una vista que muestra un método para hallar una profundidad (espesor) de una región de bajo carbono a partir de una curva de concentración de carbono que se obtiene por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).

10 La FIG. 3 es una vista que muestra un método para hallar un espesor (profundidad) de una región nitrurada a partir de una curva de concentración de nitrógeno que se obtiene por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).

La FIG. 4 es una vista que muestra una pieza de ensayo que se usa para un ensayo de fractura retardada de un acero.

La FIG. 5 es una vista que muestra un modo de una máquina de ensayo de fractura retardada.

15 La FIG. 6 es una vista que muestra una relación entre temperatura y humedad en un ensayo de corrosión acelerada y tiempo.

**Descripción de las realizaciones**

20 Se sabe que el hidrógeno en el acero provoca fractura retardada. Además, la absorción de hidrógeno en el acero ocurre junto con la corrosión en entornos reales. La absorción de hidrógeno difusible en el acero se concentra en las partes concentradas de la tensión de tracción y da como resultado la aparición de fractura retardada.

La FIG. 1(a) muestra esquemáticamente la curva de absorción de hidrógeno obtenida mediante análisis de hidrógeno por análisis de desorción térmica. Como se muestra en la FIG. 1(a), la cantidad de liberación de hidrógeno difusible alcanza un pico cerca de 100°C.

25 En la presente invención, se sube la temperatura de una muestra a 100°C/h y el valor acumulado de la cantidad de hidrógeno que se desorbe de temperatura ambiente a 400°C se define como la cantidad de hidrógeno difusible. Obsérvese que la cantidad de hidrógeno desorbido puede medirse mediante un cromatógrafo de gases.

En la presente invención, la cantidad mínima de hidrógeno difusible a la que ocurre la fractura retardada se denomina "contenido de hidrógeno difusible crítico". El contenido de hidrógeno difusible crítico difiere según el tipo de acero.

30 La FIG. 1(b) muestra esquemáticamente la relación entre el tiempo de fractura obtenido mediante un ensayo de fractura retardada a carga constante del acero y la cantidad de hidrógeno difusible. Como se muestra en la FIG. 1(b), si la cantidad de hidrógeno difusible es grande, el tiempo de fractura es corto, mientras que si la cantidad de hidrógeno difusible es pequeña, el tiempo de fractura es largo.

35 Es decir, si la cantidad de hidrógeno difusible es pequeña, no ocurre fractura retardada, mientras que si la cantidad de hidrógeno difusible es grande, sí ocurre fractura retardada. En la presente invención, se realiza un ensayo de fractura retardada a carga constante del acero y, como se muestra en la FIG. 1(b), el valor máximo de la cantidad de hidrógeno difusible al que no ocurre fractura durante 100 horas o más se considera como el contenido de hidrógeno difusible crítico.

40 Si se compara el contenido de hidrógeno absorbido y el contenido de hidrógeno difusible crítico y si el contenido de hidrógeno difusible crítico es mayor que el contenido de hidrógeno absorbido, no ocurre fractura retardada. A la inversa, si el contenido de hidrógeno difusible crítico es menor que el contenido de hidrógeno absorbido, ocurre fractura retardada. Por lo tanto, cuanto mayor es el contenido de hidrógeno difusible crítico, más se suprime la aparición de fractura retardada.

45 Sin embargo, si el contenido de hidrógeno absorbido en el acero de un entorno corrosivo supera el contenido de hidrógeno difusible crítico, ocurre fractura retardada.

Por lo tanto, para evitar la aparición de fractura retardada, es eficaz suprimir la absorción de hidrógeno en el acero. Por ejemplo, si se forma una capa nitrurada en la superficie del acero por nitruración, el contenido de hidrógeno absorbido debido a corrosión se suprime, por lo que mejora la resistencia a la fractura retardada.

50 Sin embargo, si se forma una capa nitrurada en la superficie del acero, debido al endurecimiento de la capa superficial, el contenido de hidrógeno difusible crítico disminuye y la resistencia a la fractura retardada no mejora.

Por lo tanto, los inventores estudiaron reducir la dureza excesivamente alta de la capa nitrurada para mejorar la resistencia a la fractura retardada. Específicamente, descarburaron y nitruraron adicionalmente las superficies de diversos aceros, llevaron a cabo ensayos de corrosión acelerada y ensayos de exposición, e investigaron las características de absorción de hidrógeno y la resistencia a la fractura retardada.

5 Como resultado, los inventores aprendieron que si se formaba una capa nitrurada de una concentración de nitrógeno y espesor predeterminados sobre la superficie de un acero que tiene una composición y estructura predeterminadas y, además, se formaba una región de bajo carbono de una concentración de carbono y profundidad predeterminadas sobre la superficie del acero, la resistencia a la fractura retardada mejoraba notablemente en comparación con el caso de formar solo una capa nitrurada sobre la superficie del acero.

10 Se cree que esto se debe al efecto sinérgico de (1) supresión del contenido de hidrógeno absorbido en comparación con el caso de una capa nitrurada sola debido a la formación de una capa nitrurada en la región de bajo carbono que se forma en la superficie del acero y (2) supresión del endurecimiento excesivo de la superficie y aumento del contenido de hidrógeno difusible crítico debido a la formación de la región de bajo carbono en la superficie del acero.

15 Básicamente, aprendieron que si se formaba, sobre la superficie de un acero de una composición y estructura predeterminadas, (a) una capa nitrurada que tiene un espesor desde la superficie del acero de 200  $\mu\text{m}$  o mayor y una concentración de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del acero en 0,02% en masa o mayor y (b) una región de bajo carbono que tiene una profundidad desde la superficie del acero de 100  $\mu\text{m}$  o mayor hasta 1000  $\mu\text{m}$  o menor y que tiene una concentración de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del acero, es posible aumentar el contenido de hidrógeno difusible crítico del acero y reducir el contenido de hidrógeno absorbido.

20 Además, los inventores han descubierto que por calentamiento y rápido enfriamiento en el momento de la nitruración, ocurre tensión residual compresiva en la superficie del acero y mejora la resistencia a la fractura retardada. En particular, en el caso de un perno de alta tenacidad en el que se introduce deformación en la superficie por trabajado, se promueve la formación de una capa nitrurada. Además, la concentración de nitrógeno se hace mayor, de manera que la resistencia a la fractura retardada mejora notablemente.

A continuación, la presente invención se explicará en detalle.

25 El alambrcn de acero de alta tenacidad y el perno de alta tenacidad de la presente invención estn compuestos de composiciones predeterminadas de ingredientes y tienen una capa nitrurada y una regin de bajo carbono simultneamente presentes sobre la superficie. Es decir, en la superficie del alambrcn de acero de alta tenacidad y el perno de alta tenacidad de la presente invención, hay una regin con una concentracin de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentracin de nitrógeno del acero en 0,02% en masa o mayor y con una concentracin de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos que el acero (capa nitrurada de bajo carbono).

35 Cuando el espesor de la capa nitrurada es mayor que el espesor de la regin de bajo carbono, la concentracin de carbono en la localizacin ms profunda que la regin de bajo carbono es igual a la concentracin de carbono del acero y la concentracin de nitrógeno es mayor que la concentracin de nitrógeno del acero. Por otro lado, cuando el espesor de la regin de bajo carbono es mayor que el espesor de la capa nitrurada, el resultado es una regin de bajo carbono con una concentracin de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos que la concentracin de carbono del acero, y con contenidos de otros elementos iguales que el acero est presente bajo la capa nitrurada.

40 En primer lugar, se explicará la regin de bajo carbono. En la presente invención, la regin de bajo carbono es una regin con una concentracin de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentracin de carbono del alambrcn de acero de alta tenacidad o el perno de alta tenacidad.

45 En el alambrcn de acero de alta tenacidad y el perno de alta tenacidad de la presente invención, se forma una regin de bajo carbono a una profundidad de 100  $\mu\text{m}$ , o mayor hasta 1000  $\mu\text{m}$  desde la superficie del acero. La profundidad y concentracin de carbono de la regin de bajo carbono se ajustan mediante la atmósfera de calentamiento, la temperatura de calentamiento y el tiempo de permanencia en el momento del tratamiento trmico que forma la regin de bajo carbono.

50 Por ejemplo, si el potencial de carbono de la atmósfera de calentamiento es bajo, la temperatura de calentamiento es alta, y el tiempo de permanencia es largo, la regin de bajo carbono se hace ms profunda y la concentracin de carbono de la regin de bajo carbono cae.

55 Si la concentracin de carbono de la regin de bajo carbono es menor que 0,05% en masa, esto se convierte en menos de la mitad del lmite inferior del 0,10% en masa de la concentracin de carbono del acero, de manera que no es posible asegurar una tenacidad y dureza predeterminadas por la regin de bajo carbono. Si la concentracin de carbono de la regin de bajo carbono est por encima de 0,9 veces la concentracin de carbono del acero, esta es sustancialmente igual a la concentracin de carbono del acero y el efecto de la presencia de la regin de bajo carbono termina haciéndose ms dbil.

Por esta razón, en la presente invención, la región de bajo carbono se ha definido como una región donde la concentración de carbono es 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del acero.

5 Si la concentración de carbono de la región de bajo carbono es 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del acero, es posible reducir la cantidad de aumento en la dureza de la superficie debido a la formación de la capa nitrurada. Como resultado, la dureza de la superficie del acero se hace igual a la dureza del acero o menor que la dureza del acero y puede evitar una reducción del contenido de hidrógeno difusible crítico.

10 La profundidad (espesor) de la región de bajo carbono se hizo de una profundidad (espesor) de 100  $\mu\text{m}$  o mayor desde la superficie del alambón de acero o perno de manera que se obtiene el efecto. La profundidad (espesor) de la región de bajo carbono es preferiblemente de mayor profundidad (espesor), pero si está por encima de 1000  $\mu\text{m}$ , cae la tenacidad del alambón de acero en su conjunto o del perno en su conjunto, de manera que la profundidad (espesor) de la región de bajo carbono está dada por un límite superior de 1000  $\mu\text{m}$ .

15 A continuación, se explicará una capa nitrurada. En la presente invención, la capa nitrurada es una región con una concentración de nitrógeno de 12,6% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del alambón de acero o perno en un 0,02% en masa o mayor. Además, la capa nitrurada está formada por un espesor de 200  $\mu\text{m}$  o mayor desde la superficie del acero o perno.

20 El espesor y la concentración de nitrógeno de la capa nitrurada pueden ajustarse mediante la atmósfera de calentamiento, la temperatura de calentamiento y el tiempo de permanencia en el momento de la nitruración. Por ejemplo, si la concentración de amonio o nitrógeno en la atmósfera de calentamiento es alta, la temperatura de calentamiento es alta, y el tiempo de permanencia es largo, la capa nitrurada se hace más gruesa y la concentración de nitrógeno de la capa nitrurada se hace más alta.

25 Si la concentración de nitrógeno de la capa nitrurada es mayor que la concentración de nitrógeno del acero, es posible reducir el contenido de hidrógeno absorbido en el acero desde un entorno corrosivo, pero si la diferencia de la concentración de nitrógeno de la capa nitrurada y la concentración de nitrógeno del acero es menor que 0,02% en masa, el efecto de reducción del contenido de hidrógeno absorbido no puede obtenerse suficientemente. Por esta razón, la concentración de nitrógeno de la capa nitrurada se hizo una concentración mayor que la concentración de nitrógeno del acero en 0,02% en masa o mayor.

Por otro lado, si la concentración de nitrógeno supera el 12,0% en masa, la capa nitrurada sube excesivamente de dureza y se hace quebradiza, por lo que el 12,0% en masa se estableció como el límite superior.

30 Si la superficie del acero está formada con una capa nitrurada que tiene una concentración de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del acero en 0,02% en masa o mayor y una profundidad de 200  $\mu\text{m}$  o mayor desde la superficie, el contenido de hidrógeno absorbido en el acero desde el entorno corrosivo se reduce en gran medida.

35 La capa nitrurada estaba limitada a un espesor (profundidad) de 200  $\mu\text{m}$  o mayor desde la superficie del acero o el perno, de manera que se obtenga el efecto. El límite superior del espesor de la capa nitrurada no está particularmente definido, pero si el espesor está por encima de 1000  $\mu\text{m}$ , la productividad cae y se provoca una subida en el coste, por lo que es preferible que sea de 1000  $\mu\text{m}$  o menor.

La profundidad (espesor) de la región de bajo carbono que se forma sobre el acero de alta tenacidad o el perno de alta tenacidad de la presente invención puede encontrarse a partir de la curva de la concentración de carbono desde la superficie del acero o el perno.

40 Una sección transversal de un acero o perno que tiene una región de bajo carbono y una capa nitrurada sobre la superficie se pule y se usa una espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (más adelante, en ocasiones denominada a veces como "EDX") o espectroscopia de longitud de onda dispersiva de rayos x (más adelante, en ocasiones denominada como "WDS") para análisis en línea para medir la concentración de carbono en una dirección de la profundidad desde la superficie.

45 La FIG. 2 muestra el método de encontrar la profundidad (espesor) de la región de bajo carbono a partir de la curva de la concentración de carbono que se obtiene por EDX. Es decir, la FIG. 2 es una vista que muestra la relación entre la distancia desde la superficie del acero, obtenida midiendo la concentración de carbono en la dirección de la profundidad desde la superficie usando EDX, y la concentración de carbono.

50 Como se muestra en la FIG. 2, la concentración de carbono aumenta junto con el aumento de la distancia (profundidad) desde la superficie del acero. Esto se debe a la descarburación, puesto que se forma una región de bajo carbono sobre la superficie del acero. En la región no afectada por la descarburación, la concentración de carbono es sustancialmente constante (concentración media de carbono "a"). La concentración media de carbono "a" es la concentración de carbono de la región no afectada por la descarburación y es igual a la cantidad de carbono del acero antes de la descarburación.

55 Por lo tanto, en la presente invención, el valor de análisis químico de la concentración de carbono del acero se

convierte en el valor de referencia cuando se busca la profundidad de la región de bajo carbono.

5 Como se muestra en la FIG. 2, es posible discriminar el intervalo donde la concentración de carbono desde la superficie del acero a la profundidad requerida se hace menor que 10% o mayor que la concentración promedio de carbono "a" ( $a \times 0,1$ ) (intervalo de 0,9 veces o menos que la concentración de carbono del acero) y encontrar la distancia (profundidad) desde la superficie del acero en el límite de ese intervalo en la dirección de la profundidad para poder evaluar la profundidad (espesor) de la región de bajo carbono.

10 El espesor (profundidad) de la capa nitrurada puede encontrarse a partir del cambio de la concentración de nitrógeno desde la superficie del acero o perno de la misma manera que la región de bajo carbono. Específicamente, una sección transversal del acero o perno que tiene una región de bajo carbono y una capa nitrurada sobre la superficie se pule y se usa SDX o WDS para el análisis lineal para medir la concentración de nitrógeno en la dirección de la profundidad desde la superficie.

15 La FIG. 3 muestra el método de hallar el espesor (profundidad) de la capa nitrurada a partir de la curva de concentración de nitrógeno obtenida por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX). Esto es, la FIG. 3 es una vista que muestra la relación entre la distancia desde la superficie del acero y la concentración de nitrógeno que se obtiene midiendo la concentración de nitrógeno en la dirección de la profundidad desde la superficie usando EDX.

A medida que la distancia (profundidad) desde la superficie del acero se hace mayor, disminuye la concentración de nitrógeno, pero en la región no afectada por la nitruración, la concentración de carbono es sustancialmente constante (concentración promedio de nitrógeno).

20 La concentración promedio de nitrógeno es un intervalo de concentración de nitrógeno no afectado por la nitruración y es igual a la cantidad de nitrógeno del acero antes de la nitruración. Por lo tanto, en la presente invención, el valor del análisis químico de la concentración de nitrógeno del acero se convierte en el valor de referencia cuando se calcula el espesor de la capa nitrurada.

25 Como se muestra en la FIG. 3, es posible discriminar la región en la que la concentración de nitrógeno desde la superficie del acero hacia abajo hasta la profundidad requerida se hace mayor que la concentración promedio de nitrógeno en 0,02% en masa o mayor y calcular la distancia (profundidad) desde la superficie del acero en el límite de esa región en la dirección de la profundidad para poder evaluar el espesor (profundidad) de la capa nitrurada.

30 La profundidad de la región de bajo carbono y el espesor de la capa nitrurada se encuentran obteniendo simples promedios de los valores que se midieron en cualquiera de las cinco localizaciones en la sección transversal del acero o el perno.

35 Obsérvese que, la concentración de carbono y la concentración de nitrógeno del acero pueden encontrarse midiendo la concentración de carbono y la concentración de nitrógeno en una posición suficientemente más profunda que la profundidad de la región de bajo carbono y la capa nitrurada, por ejemplo, en una posición a una profundidad de 2000  $\mu\text{m}$  o mayor desde la superficie. Además, también es posible obtener una muestra analítica desde una posición a una profundidad de 2000  $\mu\text{m}$  o mayor desde la superficie del acero o perno y analizarla químicamente para encontrarlas.

40 En el alambroón de acero de alta tenacidad de la presente invención, como se ha explicado anteriormente, la fractura retardada mejora notablemente por el efecto sinérgico de (1) supresión del contenido de hidrógeno absorbido debido a la formación de una capa nitrurada en la región de bajo carbono que se forma en la superficie del acero y (2) aumento del contenido de hidrógeno difusible crítico debido a la formación de la región de bajo carbono en la superficie del acero.

45 De acuerdo con las investigaciones de los inventores, la superficie del acero tiene una capa nitrurada y una región de bajo carbono presentes conjuntamente sobre la misma, por lo que el contenido de hidrógeno absorbido en el acero puede reducirse a 0-10 ppm o menor y el contenido de hidrógeno difusible crítico del acero puede elevarse a 0,20 ppm o mayor.

A continuación, se explican las razones para la limitación de la composición del acero. En lo que sigue, el % de acuerdo con la composición significa % en masa.

50 C: el C es un elemento esencial para asegurar la tenacidad de un acero. Si es menor que 0,10%, no se obtiene la tenacidad requerida, mientras que si está por encima de 0,55%, la ductilidad y la dureza caen y la resistencia a la fractura retardada cae también, de manera que el contenido de C debería ser de 0,10 a 0,55%.

Si: el Si es un elemento que mejora la tenacidad por reforzamiento de la solución. Si es menor que 0,01%, el efecto de adición es insuficiente, mientras que si está por encima de 3%, el efecto se satura, de manera que el contenido de Si debería ser de 0,01 a 3%.

Mn: el Mn es un elemento que no solo realiza deoxidación y desulfuración, sino que también da una estructura de



martensita, por lo que baja la temperatura de transformación de la estructura de perlita o la estructura de bainita para elevar la templabilidad. Si es menor que 0,1%, el efecto de adición es insuficiente, mientras que si está por encima de 2%, se segrega en el límite de grano, en el momento de calentar la austenita para fragilizar el límite de grano y degrada la resistencia a la fractura retardada, de manera que el contenido de Mn debería ser de 0,1 a 2%.

- 5 El alambroón de acero de alta tenacidad o perno de alta tenacidad de la presente invención contiene además uno o más de Cr, V, Mb, Nb, Cu, Ni, y B en un intervalo que no afecta a la excelente resistencia a la fractura retardada con el fin de mejorar la tenacidad.

10 Cr: el Cr es un elemento que baja la temperatura de transformación de la estructura de perlita o la estructura de bainita para elevar la templabilidad y, además, eleva la resistencia al reblandecimiento durante el revenido para contribuir a la mejora de la tenacidad. Si es menor que 0,05%, el efecto de adición no se obtiene suficientemente, mientras que si está por encima de 1,5%, se induce el deterioro de la dureza, de manera que el contenido de Cr debería ser de 0,05 a 1,5%.

15 V: al igual que el Cr, este es un elemento que baja la temperatura de transformación de la estructura de perlita o la estructura de bainita para elevar la templabilidad y, además, eleva la resistencia al reblandecimiento durante el revenido para contribuir a la mejora de la tenacidad. Si es menor que 0,05%, el efecto de adición no se obtiene suficientemente, mientras que si está por encima de 0,2%, el efecto de adición se satura, de manera que el contenido de V debería ser de 0,05 a 0,2%.

20 Mo: el Mo, al igual que el Cr y el V, es un elemento que baja la temperatura de transformación de la estructura de perlita o la estructura de bainita para elevar la templabilidad y, además, eleva la resistencia al reblandecimiento durante el revenido para contribuir a la mejora de la tenacidad. Si es menor que 0,05%, el efecto de adición no se obtiene suficientemente, mientras que si está por encima de 0,4%, el efecto de adición se satura, de manera que el contenido de V debería ser de 0,05 a 0,4%.

25 Nb: el Nb, al igual que Cr, V y Mo, es un elemento que eleva la templabilidad y la resistencia al reblandecimiento por revenido para contribuir a la mejora de la tenacidad. Si es menor que 0,001%, el efecto de adición no se obtiene suficientemente. Si está por encima de 0,05%, el efecto de adición se satura, de manera que el contenido de Mb debería ser de 0,001 a 0,05%.

30 Cu: el Cu es un elemento que contribuye a la mejora de la templabilidad, aumenta la resistencia al reblandecimiento por revenido, y mejora la tenacidad por el efecto de precipitación. Si es menor que 0,01%, el efecto de adición no se obtiene suficientemente, mientras que si está por encima del 4%, ocurre fragilidad en el límite de grano y la resistencia a la fractura retardada se deteriora, de manera que el contenido de Cu debería ser de 0,01 a 4%.

Ni: el Ni es un elemento que eleva la templabilidad y es efectivo para mejorar la ductilidad y dureza que caen junto con el aumento de la tenacidad. Si es menor que 0,01%, el efecto de adición no se obtiene suficientemente, mientras que si está por encima de 4%, el efecto de adición se satura, de manera que el contenido de Ni debería ser de 0,01 a 4%.

35 B: el B es un elemento que suprime la fractura en el límite de grano y es efectivo para mejorar la resistencia a la fractura retardada. Adicionalmente, el B es un elemento que se segrega en el límite de grano de austenita y eleva notablemente la templabilidad. Si es menor que 0,0001%, el efecto de adición no puede obtenerse suficientemente, mientras que si está por encima de 0,005%, se forman carburos de B y borocarburos de Fe en los límites de grano, ocurre fragilidad en el límite de grano, y cae la resistencia a la fractura retardada, de manera que el contenido de B es de 0,0001 a 0,005%.

El alambroón de acero de alta tenacidad y el perno de alta tenacidad de la presente invención pueden contener además, con el fin de refinar la estructura, uno o más de Al, Ti, Mg, Ca, y Zr en un intervalo que no afecte a la excelente resistencia a la fractura retardada.

45 Al: el Al es un elemento que forma óxidos o nitruros y evita el engrosamiento de los granos de austenita para suprimir el deterioro de la resistencia a la fractura retardada. Si es menor que 0,003%, el efecto de adición es insuficiente, mientras que si está por encima de 0,1%, el efecto de adición se satura, por lo que el contenido de Al es preferiblemente de 0,003 a 0,1%.

50 Ti: el Ti al igual que el Al, es un elemento que forma óxidos o nitruros para evitar el engrosamiento de los granos de austenita y suprime el deterioro de la resistencia a la fractura retardada. Si es menor que 0,003%, el efecto de adición es insuficiente, mientras que si está por encima del 0-05%, los carbonitruros de Ti se engrosan en el momento del laminado o trabajado o en el momento del calentamiento durante el tratamiento térmico y la dureza cae, de manera que el contenido de Ti es preferiblemente de 0,003 a 0,05%.

55 Mg: el Mg es un elemento que tiene un efecto desoxidante y desulfurante y, además, forma óxidos de Mg, sulfuros de Mg, óxidos compuestos o sulfuros compuestos Mg-Al, Mg-Ti, y Mg-Al-Ti, etc. para evitar el engrosamiento de los granos de austenita y suprime el deterioro o resistencia a la fractura retardada. Si es menor que 0,0003%, el efecto de adición es insuficiente, mientras que si está por encima del 0,01%, el efecto de adición se satura, de manera que

el contenido de Mg es preferiblemente de 0,0003 a 0,01%.

5 Ca: el Ca es un elemento que tiene un efecto desoxidante y desulfurante y, además, forma óxidos de Ca, sulfuros de Ca, óxidos compuestos o sulfuros compuestos de Al, Ti, y Mg, etc. para evitar el engrosamiento de los granos de austenita y suprime el deterioro de la resistencia a la fractura retardada. Si es menor que 0,0003%, el efecto de adición es insuficiente, mientras que si está por encima de 0,01%, el efecto de adición se satura, de manera que el contenido de Ca es preferiblemente de 0,0003 a 0,01%.

10 Zr: el Zr es un elemento que forma óxidos de Zr, sulfuros de Zr, óxidos compuestos o sulfuros compuestos de Al, Ti, Mg y Zr, etc. para evitar el engrosamiento de los granos de austenita y suprime el deterioro de resistencia a la fractura retardada. Si es menor que 0,0003%, el efecto de adición es insuficiente, mientras que si está por encima de 0,01%, el efecto de adición se satura, de manera que el contenido de Zr es preferiblemente de 0,0003 a 0,01%.

#### Estructura del acero

15 A continuación, se explicará la estructura del alambcón de acero de alta tenacidad y el perno de alta tenacidad de la presente invención (a continuación, en ocasiones denominada "la estructura de acero de la presente invención"). La estructura del acero de la presente invención es principalmente martensita revenida, por lo que la estructura es excelente en ductilidad y dureza incluso aunque la resistencia a tracción sea de 1300 MPa o mayor.

La estructura del acero de la presente invención es preferiblemente una estructura donde la razón de área de la martensita revenida en la región que excluye la región de bajo carbono y la capa nitrurada es de 85% o mayor y el resto está compuesto de uno o más de austenita, bainita, perlita y ferrita residual.

20 La razón de área de la martensita revenida se mide en una posición más profunda entre la profundidad a la cual la concentración de carbono se hace constante en la curva de concentración de carbono que se muestra en la FIG. 2 y la profundidad donde la concentración de nitrógeno se hace constante en la curva de concentración de nitrógeno que se muestra en la FIG. 3.

Por ejemplo, es suficiente medir la profundidad de 2000  $\mu\text{m}$  o mayor desde la superficie del acero o perno o la razón de área de la martensita revenida en localizaciones de 1/4 del espesor o diámetro del acero.

25 Obsérvese que, la razón de área de martensita puede encontrarse observando la sección transversal del acero usando un microscopio óptico y midiendo el área de martensita por área unitaria. Específicamente, la sección transversal del acero se ataca químicamente con una solución de ataque de Nital, se miden las áreas de martensita en cinco campos en un intervalo de 0,04  $\text{mm}^2$ , y se calcula el valor promedio.

30 Además, en el acero de la presente invención, la tensión residual compresiva de la superficie del acero ocurre debido al calentamiento y rápido enfriamiento en el momento de la nitruración, con lo que mejora la resistencia a la fractura retardada. Si la tensión residual compresiva ocurre a 200 MPa o mayor, mejora la resistencia a la fractura retardada, por lo que la tensión residual compresiva de la superficie del acero de la presente invención es preferiblemente de 200 MPa o mayor.

35 La tensión residual compresiva puede medirse por difracción de rayos X. Específicamente, se mide la tensión residual de la superficie del acero, entonces la superficie del acero se ataca a 25  $\mu\text{m}$  en el momento del pulido electrolítico y se mide la tensión residual en la dirección de la profundidad. Se prefiere medir en tres localizaciones cualesquiera y se usa el valor promedio de la misma.

40 En un acero en el que no se forman una región de bajo carbono y una capa nitrurada sobre la superficie, si la resistencia a tracción se hace de 1300 MPa o mayor, la frecuencia o periodicidad de la fractura retardada aumenta notablemente. Por lo tanto, si la resistencia a tracción es de 1300 MPa o mayor, la resistencia a la fractura retardada del acero de la presente invención sobre la que se forman una región de bajo carbono y una capa nitrurada sobre la superficie es notablemente excelente.

45 El límite superior de la resistencia a tracción de la presente invención no está particularmente limitado, pero por encima de 2200 MPa es difícil técnicamente en el presente punto temporal, por lo que 2200 MPa se convierte provisionalmente en el límite superior. Obsérvese que la resistencia a tracción puede medirse basándose en JIS Z 2241.

#### Método de producción

A continuación, se explicará un método de producción de un alambcón de acero de la presente invención.

50 El método de producción de un alambcón de acero de la presente invención está compuesto de una etapa de descarburación de calentamiento de un acero de una composición requerida (alambcón o barra de acero PC o acero trabajado a una forma predeterminada) para descarburarlo, una etapa de endurecimiento de enfriamiento del acero descarburado para convertir la estructura de acero en una estructura principalmente de martensita, y una etapa de nitrurar el acero endurecido a 500°C o menos.

Obsérvese que, debido a la etapa de nitruración, la estructura del acero de la presente invención se convierte en una estructura principalmente de martensita revenida.

5 En la etapa de descarburación, el acero de la presente invención se descarbura para hacer que la concentración de carbono, hacia abajo desde la superficie del acero hasta una profundidad de 100  $\mu\text{m}$  o mayor a 1000  $\mu\text{m}$  o menor, sea 0,05% o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del acero. La atmósfera en el horno de calentamiento, por ejemplo, se ajusta a una concentración de gas metano para descarburarlo débilmente y formar una región de bajo carbono.

10 La temperatura de calentamiento en la descarburación, es preferiblemente  $AC_3$  a 950°C. Por calentamiento a  $Ac_3$  o mayor, es posible hacer que la estructura de acero sea austenita, promover la descarburación de la capa superficial, y formar fácilmente una región de bajo carbono.

15 El límite superior de la temperatura de calentamiento es preferiblemente de 950°C en el punto que esta suprime el engrosamiento de los granos de cristal y mejora la resistencia a la fractura retardada. El tiempo de permanencia a la temperatura de calentamiento es preferiblemente de 30 a 90 minutos. Por mantenimiento a la temperatura de calentamiento durante 30 minutos o mayor, es posible asegurar suficientemente la profundidad de la región de bajo carbono y es posible hacer uniforme la estructura de acero. Considerando la productividad, el tiempo de permanencia a la temperatura de calentamiento es preferiblemente de 90 minutos o menos.

En la etapa de endurecimiento, el acero calentado se enfría para obtener una estructura principalmente de martensita. El acero calentado puede templarse con aceite tal cual para su endurecimiento.

20 En la estructura de acero de la presente invención, la razón de área de la martensita revenida es de 85% o mayor, por lo que la razón de área de la martensita después del endurecimiento es de 85% o mayor. En la etapa de endurecimiento, para asegurar una razón de área de la martensita de 85% o mayor, en el momento del endurecimiento, la velocidad de enfriamiento está dentro del intervalo de 700 a 300°C 5°C/s o mayor, si la velocidad de enfriamiento es menor que 5°C/s, en ocasiones la razón de área de la martensita se hace menor que 85%.

25 En la etapa de nitruración, se nitrura un acero con una estructura de acero principalmente de martensita y formado con una región de bajo carbono en la capa superficial. Debido a la nitruración, se forma una capa nitrurada con un espesor desde la superficie del acero de 200  $\mu\text{m}$  o mayor y una concentración de nitrógeno de 12,0% o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del acero en 0,02% o mayor. Al mismo tiempo, el acero se reviene para convertir la estructura del acero en una estructura principalmente de martensita revenida.

30 La nitruración se realiza, por ejemplo, calentando el acero en una atmósfera que contiene amonio o nitrógeno. La nitruración se realiza manteniendo la muestra a 500°C o menos, por ejemplo de 400 a 500°C, durante de 1 a 12 horas. Si la temperatura de nitruración supera los 500°C, el acero falla en tenacidad, por lo que la temperatura de nitruración se hace de 500°C o menos.

35 El límite inferior de la temperatura de nitruración no está particularmente limitado, pero si la temperatura de nitruración es menor que 400°C, aumenta el tiempo que se tarda en la difusión de nitrógeno desde la superficie del acero y el coste de fabricación.

Si el tiempo de nitruración es menor que 1 hora, la profundidad de la capa nitrurada es susceptible de no alcanzar una profundidad de 200  $\mu\text{m}$  o mayor desde la superficie, por lo que el tiempo de nitruración es preferiblemente de 1 hora o mayor. El límite superior del tiempo de nitruración no está definido, pero si está por encima de 12 horas, aumenta el coste de fabricación, por lo que el tiempo de nitruración es preferiblemente de 12 horas o menor.

40 Obsérvese que, en la etapa de nitruración, puede usarse un método de nitruración con gas, un método de nitrocarburation, un método de nitruración con plasma, un método de nitruración con baño salino, u otro método de nitruración general.

A continuación, se explicará el método de producción del perno de alta tenacidad de la presente invención (denominado a continuación, en ocasiones, como "pernos de la presente invención").

45 El método de producción del perno de la presente invención está compuesto de una etapa de trabajado para trabajar el acero de la presente invención que tiene la composición requerida en un perno, una etapa de descarburación de calentamiento del perno para descarburarlo, una etapa de endurecimiento de enfriamiento del perno calentado para convertir la estructura de acero en una estructura principalmente de martensita, y una etapa de nitruración para nitrurar el perno endurecido a una temperatura de 500°C o menor. En la etapa de nitruración, la estructura del acero del perno se convierte en una estructura principalmente de martensita revenida.

Obsérvese que, en la etapa de trabajado, por ejemplo, el alambión de acero se forja en frío y se lamina para formar un perno.

El método de producción del perno de la presente invención difiere del método de producción del alambión de acero de la presente invención solo en la etapa de trabajado para trabajar el acero en una forma de perno, por lo que se

omitirá la explicación de las otras etapas.

5 El método de producción del acero de la presente invención y el método de producción del perno de la presente invención preferiblemente experimenta un rápido enfriamiento, después de la nitruración en un intervalo de 500 a 200°C con una velocidad de enfriamiento de 10 a 100°C/s. Mediante un enfriamiento rápido después de la nitruración, es posible hacer que la tensión residual compresiva de la superficie del acero o perno sea de 200 MPa o mayor. Debido a la presencia de esta tensión residual compresiva, la resistencia a la fractura retardada mejora aún más.

### Ejemplos

10 A continuación, se explicarán ejemplos de la presente invención, aunque las condiciones de los ejemplos son un ejemplo de las condiciones adoptadas para confirmar la capacidad de trabajado y el efecto de la presente invención. La presente invención no está limitada a este ejemplo de las condiciones. En la presente invención, pueden adoptarse diversas condiciones siempre y cuando no se alejen de lo fundamental de la presente invención y se consiga el objeto de la presente invención.

(Ejemplos)

15 Los aceros fundidos de las composiciones de ingredientes que se muestran en la Tabla 1 se colaron de acuerdo con un método ordinario. Las planchas coladas se trabajaron en caliente para obtener aceros (alambrones). Los aceros se calentaron a  $A_{c3}$  a 950°C y se enfriaron como para el endurecimiento. Obsérvese que, en el momento del calentamiento, la atmósfera en el horno de calentamiento se controló para una débil descarburación. El endurecimiento se realizó por templado en aceite, de manera que la velocidad de enfriamiento en el intervalo de 700  
20 a 300°C resulta ser de 5°C/s o mayor.

Además, la profundidad de la región de bajo carbono se investigó por el potencial de carbono de la atmósfera del horno de calentamiento, la temperatura de calentamiento y el tiempo de permanencia.

Tabla 1

Tipo de acero	Composición (% en masa)														
	C	Si	Mn	Cr	V	Mo	Nb	Cu	Ni	B	Al	Ti	Mg	Ca	Zr
A1	0,11	2,20	1,52	0,53	0,17	0,38	0,049	3,85	2,25	0,0045	0,032	-	-	0,0003	-
A2	0,16	2,50	1,98	0,4	-	0,36	0,039	2,01	1,01	0,0031	0,089	0,005	0,0003	-	0,0032
A3	0,21	2,92	0,55	0,77	0,15	0,35	0,035	-	2,95	0,0025	-	0,012	0,0012	0,0056	0,0003
A4	0,26	0,98	0,98	1,48	0,18	0,39	-	1,52	0,78	0,0019	0,098	0,009	0,0022	0,0031	0,0044
A5	0,31	1,98	0,78	1,28	0,09	0,29	0,025	3,98	2,01	0,0002	-	0,031	0,0033	-	-
A6	0,34	1,23	0,15	1,17	0,05	0,35	0,015	0,74	3,98	0,0004	0,021	0,049	0,0041	0,0021	0,0045
A7	0,34	0,95	0,34	0,07	0,18	0,35	0,006	0,49	0,28	0,0049	0,067	0,044	-	-	-
A8	0,41	0,61	0,45	0,64	-	0,05	0,002	-	0,01	0,0044	0,011	0,039	0,0099	0,0067	0,0036
A9	0,41	0,35	0,72	0,29	0,2	-	0,013	0,01	-	0,0028	0,052	0,003	0,0088	0,0099	0,0079
A10	0,45	0,20	0,12	-	0,14	0,09	0,021	0,31	0,17	0,0027	0,003	0,025	0,0052	0,0023	0,0035
A11	0,51	0,02	0,22	0,24	0,08	0,12	0,007	0,11	0,06	-	0,033	0,02L	0,0038	0,0011	0,0048
A12	0,55	0,11	0,34	0,19	0,06	0,21	0,002	0,05	0,03	0,0034	0,026	0,033	0,0055	0,0016	0,0088
A13	0,39	0,25	0,79	1,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A14	0,39	0,25	0,76	1,06	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A15	0,39	0,25	0,76	1,06	-	0,25	-	-	-	-	0,025	-	-	-	-
B1	0,09	0,009	0,08	0,53	0,17	0,38	0,044	3,85	-	0,0045	0,032	-	-	0,0003	-
B2	0,60	0,12	0,22	0,24	0,08	0,12	0,007	0,11	0,06	-	0,033	0,021	0,0038	0,0011	0,0048
B3	0,34	0,95	2,1	0,12	0,18	0,35	0,006	0,49	0,28	0,0045	0,067	0,044	0,0055	0,0033	0,0068
B4	0,21	2,54	0,55	1,6	0,15	0,35	-	-	2,95	0,0025	-	0,012	0,0012	0,0056	0,0011
B5	0,31	1,98	0,78	1,28	0,09	0,29	0,025	4,1	2,01	0,0033	0,029	0,031	0,0033	-	0,0012
B6	0,41	0,51	0,45	0,64	-	0,12	0,002	-	0,03	0,0061	0,011	0,039	0,0076	0,0067	0,0036

(Nota) - en la tabla significa que no se ha incluido deliberadamente

## ES 2 583 053 T3

Después de esto, el acero se nitruró por nitrocarburo para formar una capa nitrurada. Después de la nitruración, se enfrió rápidamente en el intervalo de 500 a 200°C con la velocidad de enfriamiento que se muestra en la Tabla 2 (velocidad de enfriamiento después del revenido) para obtener los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 27.

- 5 Obsérvese que, la nitruración se realizó a una temperatura que se muestra en la Tabla 2, mientras se hace que la razón en volumen de amonio en la atmósfera de gas de tratamiento sea del 30 al 50% y se hace que el tiempo de tratamiento sea de 1 a 12 horas.

Se ajustó el espesor de la capa nitrurada cambiando la temperatura de calentamiento y el tiempo de permanencia.

- 10 Se ajustó la concentración de la capa nitrurada de nitrógeno cambiando la razón en volumen de amonio en la atmósfera de gas de tratamiento.

Tabla 2

Lote de fabric. nº	Tipo de acero	Razón martensita revenida (%)	Tenacidad (MPa)	Profundidad de la región de bajo carbono (µm)	Nitruración		Espesor de la capa nitrurada (µm)	Tensión residual compresiva (MPa)	Hidrógeno penetrado (ppm)	Contenido de hidrógeno difusible crítico de la fractura retardada (ppm)	Presencia de fractura retardada	Observaciones
					Temp. (°C)	Velocidad de enfriamiento (°C/s)						
1	A1	90	1312	120	400	32	236	306	0,05	0,35	No	Ej. Inv.
2	A2	87	1304	980	400	12	323	202	0,06	0,31	No	
3	A3	86	1303	560	400	15	336	205	0,05	0,30	No	
4	A4	94	1356	450	400	72	232	405	0,06	0,20	No	
5	A5	89	1334	268	400	38	245	332	0,07	0,24	No	
6	A5	90	1320	976	400	36	246	331	0,07	0,34	No	
7	A6	92	1427	968	400	82	201	432	0,07	0,31	No	
8	A7	98	1463	643	450	25	212	258	0,06	0,22	No	
9	A8	99	1579	109	450	46	256	384	0,07	0,25	No	
10	A9	94	1532	153	450	19	321	274	0,07	0,26	No	
11	A10	95	1502	104	450	36	278	345	0,06	0,37	No	
12	A11	98	1503	889	450	28	261	274	0,07	0,33	No	
13	A12	99	1587	346	460	86	244	456	0,08	0,34	No	
14	A13	85	1526	256	490	98	223	501	0,08	0,29	No	
15	A14	89	1478	348	460	76	243	435	0,07	0,28	No	
16	A15	91	1508	412	460	65	234	421	0,08	0,37	No	
17	A15	94	1535	256	460	75	233	411	0,06	0,34	No	
18	A4	94	1351	210	450	8	205	193	0,06	0,15	No	
19	B1	92	1168	103	400	11	336	201	0,05	0,33	No	Ej. Comp.
20	B2	93	1535	135	450	98	450	501	0,08	0,07	Sí	
21	B3	91	1546	146	450	35	289	333	0,09	0,08	Sí	
22	B4	98	1577	143	450	32	245	345	0,08	0,08	Sí	
23	B5	92	1563	169	450	82	338	432	0,08	0,08	Sí	
24	B6	92	1564	213	450	29	269	294	0,07	0,07	Sí	
25	A3	99	1345	96	400	12	234	203	0,09	0,07	Sí	
26	A1	94	1356	211	450	15	195	203	0,19	0,11	Sí	
27	A4	94	1354	209	440	10	-	204	0,18	0,11	Sí	

(Nota) Los datos subrayados en la tabla son condiciones fuera del alcance de la presente invención

(Nota) "-" en la tabla significa no se forma una capa nitrurada con una concentración de nitrógeno de 0,02% o mayor, por encima del material de base.

5 Los aceros que se muestran en la Tabla 1 (alambrones) se trabajaron en pernos mediante el mismo proceso que los aceros de alta tenacidad (alambrones) de los Lotes de fabricación nº 1 a 27 para obtener los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44. La nitruración se realizó en los intervalos de temperatura que se muestran en la Tabla 3. Después de la nitruración los materiales se enfriaron rápidamente en el intervalo de 500 a 200°C con las velocidades de enfriamiento que se muestran en la Tabla 3 (velocidades de enfriamiento después del revenido).



Tabla 3

Lote de fabric. n°	Tipo de acero	Razón martensita revenida (%)	Tenacidad (MPa)	Profundidad de la región de bajo carbono ( $\mu\text{m}$ )	Nitruración		Espesor de la capa nitrurada ( $\mu\text{m}$ )	Tensión residual compresiva (MPa)	Hidrógeno penetrado (ppm)	Contenido de hidrógeno difusible crítico de la fractura retardada (ppm)	Presencia de fractura retardada
					Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Velocidad de enfriamiento ( $^{\circ}\text{C/s}$ )					
28	A1	90	1311	121	400	33	236	315	0,01	0,35	No
29	A2	87	1303	981	400	11	323	203	0,02	0,31	No
39	A3	86	1302	559	400	12	336	204	0,01	0,30	No
31	A4	94	1355	448	400	75	232	412	0,02	0,20	No
32	A5	89	1333	467	400	38	245	333	0,03	0,24	No
33	A5	90	1319	978	400	37	246	328	0,03	0,34	No
34	A6	92	1426	970	400	76	201	433	0,02	0,31	No
35	A7	98	1462	645	450	25	212	256	0,02	0,22	No
36	A 8	99	1578	110	450	39	256	378	0,03	0,25	No
37	A9	94	1531	148	450	19	321	277	0,03	0,26	No
38	A10	95	1501	103	450	36	278	342	0,02	0,37	No
39	A11	98	1502	888	450	19	261	278	0,02	0,33	No
40	A12	99	1586	346	460	99	244	755	0,03	0,34	No
41	A13	85	1525	257	490	85	223	499	0,03	0,29	No
42	A14	89	1477	346	460	85	243	441	0,02	0,28	No
43	A15	91	1507	411	460	82	234	432	0,03	0,37	No
44	A15	94	1534	258	460	76	233	412	0,01	0,34	No

Las razones de martensita revenida, resistencias a tracción, profundidades de la región de bajo carbono, espesores de la capa nitrurada, tensiones residuales compresivas, contenido de hidrógeno absorbido, contenidos de hidrógeno difusible crítico, y resistencias a la fractura retardada de los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 27 (Tabla 2) y los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44 (Tabla 3) se midieron por los métodos que se muestran a continuación. Los resultados se muestran conjuntamente en la Tabla 2 y la Tabla 3.

#### Razón de martensita revenida

Se encontró la razón de martensita revenida puliendo la sección transversal de cada uno de los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 27 y los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44, atacando químicamente mediante una solución de ataque de Nital, usando un microscopio óptico para medir las áreas de la martensita en cinco campos en un intervalo de 0,04 mm, y calculando el valor promedio.

Obsérvese que en cada uno de los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 27 y los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44, la estructura de la parte restante de la martensita revenida era un equilibrio de uno o más de austenita, bainita, perlita y ferrita.

#### Resistencia a tracción

La resistencia a tracción se midió basándose en la norma JIS Z 2241.

#### Profundidad de la región de bajo carbono y espesor de la capa nitrurada

Se pulió una sección transversal de cada uno de los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 27 y los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44 y se midió para la concentración de carbono y la concentración de nitrógeno en la dirección de la profundidad desde la superficie usando un EDX en cualquiera de cinco localizaciones en la dirección longitudinal.

La profundidad (espesor) de la región donde la concentración de carbono es 0,9 veces o menos la concentración de carbono del acero ((concentración de carbono de región de bajo carbono/concentración de carbono de acero)  $\leq 0,9$ ) se definió como la "profundidad de la región de bajo carbono", mientras que la profundidad (espesor) de la región donde la concentración de nitrógeno es mayor que la concentración de nitrógeno del acero en 0,02% o mayor (concentración de nitrógeno de la capa nitrurada-concentración de nitrógeno del acero  $\geq 0,02$ ) se definió como el "espesor de la capa nitrurada".

Obsérvese que, la profundidad de la región de bajo carbono y el espesor de la capa nitrurada eran los promedios de los valores medidos en cualquiera de cinco localizaciones en la dirección longitudinal.

#### Tensión residual compresiva

Se usó un aparato de medición de la tensión residual de rayos X para medir la tensión residual compresiva de la superficie. Se midió la tensión residual de la superficie de cada uno de los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 27 y los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44, después la superficie se atacó químicamente en 25  $\mu\text{m}$  cada vez por pulido electrolítico y se midió la tensión residual en la dirección de la profundidad. Obsérvese que, la tensión residual compresiva debería ser el promedio de los valores medidos en tres localizaciones cualquiera.

#### Contenido de hidrógeno difusible crítico y resistencia a la fractura retardada

A partir de cada uno de los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 27 y los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44, se preparó una pieza de ensayo de fractura retardada de la forma que se muestra en la FIG. 4 y se sometió a absorción de hidrógeno. Para la absorción de hidrógeno, se usó el método de carga de hidrógeno electrolítico para cambiar la corriente de carga y cambiar el contenido de hidrógeno absorbido como se muestra en la Tabla 2 y la Tabla 3. La superficie de cada pieza de ensayo de fractura retardada que se sometió a absorción de hidrógeno se chapó con Cd para evitar la disipación del hidrógeno difusible. La pieza de ensayo se dejó a temperatura ambiente durante 3 horas para uniformizar la concentración de hidrógeno en el interior.

Después de esto, se usó una máquina de ensayo de fractura retardada que se muestra en la FIG. 5 para realizar un ensayo de fractura retardada a carga constante aplicando una carga de tracción de 90% de la resistencia a tracción de la pieza de ensayo 1. Obsérvese que, en la máquina de ensayo que se muestra en la FIG. 5, cuando se aplica una carga de tracción a la pieza de ensayo 1, se puso un contrapeso 2 en un extremo de una palanca que tiene el fulcro 3, puesto que el fulcro y la pieza de ensayo 1 se pusieron en el otro extremo para realizar el ensayo.

Además, como se muestra en la FIG. 1(b), el valor máximo de la cantidad de hidrógeno difusible de una pieza de ensayo 1 que no se fracturaba ni siquiera después de realizar el ensayo de fractura retardada a carga constante durante 100 horas o más, se convirtió en el contenido de hidrógeno difusible crítico. La cantidad de hidrógeno difusible de la pieza de ensayo 1 se midió elevando la temperatura de la pieza de ensayo de fractura retardada a 100°C/h y midiendo el valor acumulado de las cantidades de hidrógeno que se desorbieron entre temperatura

ambiente y 400°C mediante un cromatógrafo de gases.

5 Cuando se compara el contenido de hidrógeno absorbido y el contenido de hidrógeno difusible crítico de fractura retardada y el contenido de hidrógeno difusible crítico es mayor que el contenido de hidrógeno absorbido, no ocurre la fractura retardada. A la inversa, si el contenido de hidrógeno difusible crítico es menor que el contenido de hidrógeno absorbido, sí ocurre fractura retardada.

Por lo tanto, la resistencia a la fractura retardada se evaluó como "sin fractura retardada" cuando el contenido de hidrógeno absorbido que se muestra en la Tabla 2 y la Tabla 3 era menor que el contenido de hidrógeno difusible crítico y como "con fractura retardada" cuando el contenido de hidrógeno absorbido era el contenido de hidrógeno difusible crítico o mayor.

#### 10 Contenido de hidrógeno absorbido

15 Se determinó el contenido de hidrógeno absorbido preparando una pieza de ensayo de cada uno de los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 27 y los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44 y realizando un ensayo de corrosión acelerada del patrón de temperatura, humedad, y tiempo que se muestra en la FIG. 6 durante 30 ciclos. La capa corroída en la superficie o la pieza de ensayo se retiró por chorreado con arena, después el hidrógeno se analizó por análisis de desorción térmica. Se midió la cantidad de hidrógeno que se desorbió de temperatura ambiente a 400°C para encontrar el contenido de hidrógeno absorbido.

20 Como se muestra en la Tabla 2, los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 18 de los ejemplos de la invención tenían una profundidad de la región de bajo carbono de 100 µm o mayor y un espesor de la capa nitrurada de 200 µm o mayor. Además, los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 18 tenían todos una tasa de martensita revenida de 50% o mayor y una estructura principalmente de martensita revenida.

Además, respecto a la tensión residual compresiva, los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 17 tenían todos una tensión residual compresiva de 200 MPa o mayor, pero el Lote de fabricación nº 18 tenía una tensión de menos de 200 MPa.

25 Los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 17 de los ejemplos de la invención tenían todos una resistencia a tracción de 1300 MPa o mayor, un contenido de hidrógeno absorbido de 0,1 ppm o menor, un contenido de hidrógeno difusible crítico de 0,20 ppm o mayor, un contenido de hidrógeno absorbido menor que el contenido de hidrógeno difusible crítico, y una resistencia de "sin fractura retardada".

30 El acero de alta tenacidad del Lote de fabricación nº 18 es un ejemplo de la invención, pero la velocidad de enfriamiento después del revenido era lenta, por lo que la tensión residual compresiva era menor que la de los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 17 y el contenido de hidrógeno difusible crítico cayó, pero la resistencia a tracción era de 1300 MPa o mayor, el contenido de hidrógeno absorbido era de 0,1 ppm o menor, el contenido de hidrógeno difusible crítico, y la resistencia era "sin fractura retardada".

35 A diferencia de esto, como se muestra en la Tabla 2, el acero de alta tenacidad del Lote de fabricación nº 19 del ejemplo comparativo era un ejemplo donde la cantidad de C, la cantidad de Si y la cantidad de Mn eran pequeñas, y la tenacidad era baja. El Lote de fabricación nº 20 es un ejemplo donde la cantidad de C era grande, el Lote de fabricación nº 21 es un ejemplo donde la cantidad de Mn era grande, el Lote de fabricación nº 22 es un ejemplo donde la cantidad de Cr era grande, el Lote de fabricación nº 23 es un ejemplo donde la cantidad de Cu era grande, y el Lote de fabricación nº 24 es un ejemplo donde la cantidad de B era grande, por lo que el contenido de hidrógeno difusible crítico era bajo y la resistencia era "con fractura retardada".

40 Además, el Lote de fabricación nº 25 es un ejemplo donde el tiempo de calentamiento del endurecimiento era corto, la profundidad de la región de bajo carbono era menor que 100 µm, el contenido de hidrógeno difusible crítico era bajo, y la resistencia era "con fractura retardada". El Lote de fabricación nº 26 es un ejemplo donde el tiempo de nitruración era corto, el espesor de la capa nitrurada era menor que 200 µm, el contenido de hidrógeno absorbido era grande, y la resistencia era "con fractura retardada".

45 El Lote de fabricación nº 27 es un ejemplo en el que la concentración de amonio en el gas de la nitruración se redujo, por lo que en una localización hacia la profundidad de 200 µm desde la superficie, la diferencia de la concentración de nitrógeno del acero se hizo de 0,01% en masa, el contenido de hidrógeno absorbido era mayor, y la resistencia era "con fractura retardada".

50 Como se muestra en la Tabla 3, los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44 de los ejemplos de la invención tenían una profundidad de la región de bajo carbono de 100 µm o mayor y un espesor de la capa nitrurada de 200 µm o mayor. Tenían todos una l de 1300 MPa o mayor, un contenido de hidrógeno absorbido de 0,1 ppm o menor, un contenido de hidrógeno difusible crítico de 0,20 ppm o mayor, un contenido de hidrógeno absorbido menor que el contenido de hidrógeno difusible crítico, y una resistencia "sin fractura retardada".

55 Los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44 tenían todos una razón de martensita revenida de 50% o mayor, una estructura principalmente de martensita revenida, y una tensión residual compresiva de 200

MPa o mayor.

5 A partir de la Tabla 2 y la Tabla 3, se entenderá que los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44, que difieren de los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 17 solo en el punto de trabajado del acero (alambión) a pernos (los pernos de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 28 a 44 corresponden a los aceros de alta tenacidad de los Lotes de fabricación nº 1 a 17), se suprimieron adicionalmente en el contenido de hidrógeno absorbido en comparación con los aceros de alta tenacidad.

**Aplicabilidad industrial**

10 Como se ha explicado anteriormente, de acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un acero de alta tenacidad (alambión o barra de acero PC) y un perno de alta tenacidad que presenta una excelente resistencia a la fractura retardada incluso en un entorno corrosivo severo y un método de producción que posibilita la producción económica de los mismos. Por consiguiente, la presente invención tiene una aplicabilidad extremadamente alta en las industrias que fabrican y usan aceros.

**Lista de signos de referencia**

- 1 pieza de ensayo
- 15 2 contrapeso
- 3 fulcro

**REIVINDICACIONES**

1. Un alambón de acero de alta tenacidad que tiene una resistencia a tracción de 1300 MPa o mayor que consiste en, en % en masa,
- 5 C: de 0,10 a 0,55%,  
Si: de 0,01 a 3%, y  
Mn: de 0,1 a 2%,
- que contiene además uno o más de
- 10 Cr: de 0,05 a 1,5%,  
V: de 0,05 a 0,2%,  
Mo: de 0,05 a 0,4%,  
Nb: 0:001 to 0,05%,  
Cu: de 0,01 a 4%,  
Ni: de 0,01 a 4%, y  
B: de 0,0001 a 0,005%.
- 15 que opcionalmente contiene además uno o más de
- Al: de 0,003 a 0,1%,  
Ti: de 0,003 a 0,05%,  
Mg: de 0,0003 a 0,01%  
Ca: de 0,003 a 0,01%, y
- 20 Zr: de 0,0003 a 0,01%, y
- que tiene el resto de Fe e impurezas inevitables, siendo la estructura una estructura de martensita revenida, estando formada la superficie del alambón de acero con
- (a) una capa nitrurada que tiene un espesor desde la superficie del alambón de acero de 200 µm o mayor, y una concentración de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del alambón de acero en 0,02% en masa o mayor y
- 25 (b) una región de bajo carbono que tiene una profundidad desde la superficie del alambón de acero de 100 µm o mayor a 1000 µm o menor, y que tiene una concentración de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del alambón de acero,
- y en donde la martensita revenida tiene una razón de área de 85% o mayor.
- 30 2. Un alambón de acero de alta tenacidad como se expone en la reivindicación 1, caracterizado por que debido a la presencia de la capa nitrurada y la región de bajo carbono, el contenido de hidrógeno absorbido en el alambón de acero es 0,10 ppm o menor y el contenido de hidrógeno difusible crítico del alambón de acero es 0,20 ppm o mayor.
3. Un alambón de acero de alta tenacidad como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado por que la capa nitrurada tiene un espesor de 1000 µm o menor.
- 35 4. Un alambón de acero de alta tenacidad como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por que el acero tiene una tensión residual compresiva en la superficie de 200 MPa o mayor.
5. Un perno de alta tenacidad que tiene una resistencia a tracción de 1300 MPa o mayor obtenido trabajando un alambón de acero que consiste en, en % en masa,
- 40 C: de 0,10 a 0,55%,  
Si: de 0,01 a 3%, y  
Mn: de 0,1 a 2%,

que contiene además uno o más de

Cr: de 0,05 a 1,5%,

V: de 0,05 a 0,2%,

Mo: de 0,05 a 0,4%,

5 Nb: de 0,001 a 0,05%,

Cu: de 0,01 a 4%,

Ni: de 0,01 a 4%, y

B: de 0,0001 a 0,005%,

que opcionalmente contiene además uno o más de

10 Al: de 0,003 a 0,1%

Ti: de 0,003 a 0,05%,

Mg: de 0,0003 a 0,01%,

Ca: de 0,0003 a 0,01%, y

Zr: de 0,0003 a 0,01%, y

15 que tiene el resto de Fe e impurezas inevitables, siendo la estructura una estructura de martensita revenida, estando formada la superficie del perno con

(a) una capa nitrurada que tiene un espesor desde la superficie del perno de 200  $\mu\text{m}$  o mayor y una concentración de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del alambrión de acero en 0,02% en masa o mayor y

20 (b) una región de bajo carbono que tiene una profundidad desde la superficie del perno de 100  $\mu\text{m}$  o mayor hasta 1000  $\mu\text{m}$  o menor y que tiene una concentración de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del alambrión de acero,

y en donde la martensita revenida tiene una razón de área de 85% o mayor.

25 6. Un perno de alta tenacidad como se expone en la reivindicación 5 caracterizado por que debido a la presencia de la capa nitrurada y la región de bajo carbono, el contenido de hidrógeno absorbido en el perno es 0,10 ppm o menor y el contenido de hidrógeno difusible crítico del perno es 0,20 ppm o mayor.

7. Un perno de alta tenacidad como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, caracterizado por que la capa nitrurada tiene un espesor de 1000  $\mu\text{m}$  o menor.

30 8. Un perno de alta tenacidad como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el perno tiene una tensión residual compresiva en la superficie de 200 MPa o mayor.

9. Un método de producción de un alambrión de acero de alta tenacidad como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por

35 (1) calentar un alambrión de acero que tiene una composición como se expone en la reivindicación 1 para  $\text{AC}_3$  a 950°C durante 30 a 90 minutos para formar una región de bajo carbono que tiene una profundidad desde la superficie del acero de 100  $\mu\text{m}$  o mayor a 1000  $\mu\text{m}$  o menor, y que tiene una concentración de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del alambrión de acero, enfriarlo después tal cual a una velocidad de enfriamiento de 5°C/s o mayor en el intervalo de 700 a 300°C para convertir la estructura de acero en una estructura principalmente de martensita, después

40 (2) nitrurar el alambrión de acero manteniéndolo a 500°C o menos en una atmósfera que contiene amonio o nitrógeno durante de 1 a 12 horas para formar sobre la superficie del alambrión de acero una capa nitrurada que tiene una concentración de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del acero en 0,02% en masa y que tiene un espesor desde la superficie del alambrión de acero de 200  $\mu\text{m}$  o mayor, y convertir la estructura de acero en martensita revenida, teniendo la martensita revenida una razón de área de 85% o mayor.

45 10. Un método de producción de un alambrión de acero de alta tenacidad como se expone en la reivindicación 9

caracterizado por que la capa nitrurada tiene un espesor de 1000  $\mu\text{m}$  o menor.

11. Un método de producción de un perno de alta tenacidad como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, estando caracterizado el método de producción del perno, que tiene una excelente resistencia a la fractura retardada, por

5 (1) calentar un perno obtenido trabajando un alambión de acero que tiene una composición como se expone en la reivindicación 5 para  $\text{Ac}_3$  a 950°C durante 30 a 90 minutos para formar una región de bajo carbono que tiene una profundidad desde la superficie del perno de 100  $\mu\text{m}$  o mayor a 1000  $\mu\text{m}$  o menor, y que tiene una concentración de carbono de 0,05% en masa o mayor y 0,9 veces o menos la concentración de carbono del alambión de acero, enfriarlo después tal cual a una velocidad de enfriamiento de 5°C/s o mayor en el intervalo de 700 a 300°C para  
10 convertir la estructura de acero en una estructura principalmente de martensita, después

(2) nitrurar el perno manteniéndolo a 500°C o menos en una atmósfera que contiene amonio o nitrógeno durante de 1 a 12 horas para formar sobre la superficie del perno una capa nitrurada que tiene una concentración de nitrógeno de 12,0% en masa o menor y mayor que la concentración de nitrógeno del alambión de acero en 0,02% en masa y que tiene un espesor desde la superficie del perno de 200  $\mu\text{m}$  o mayor, y convertir la estructura de acero en  
15 martensita revenida, teniendo la martensita revenida una razón de área de 85% o mayor.

12. Un método de producción de un perno de alta tenacidad como se expone en la reivindicación 11, caracterizado por que la capa nitrurada tiene un espesor de 1000  $\mu\text{m}$  o menor.

Fig.1(a)

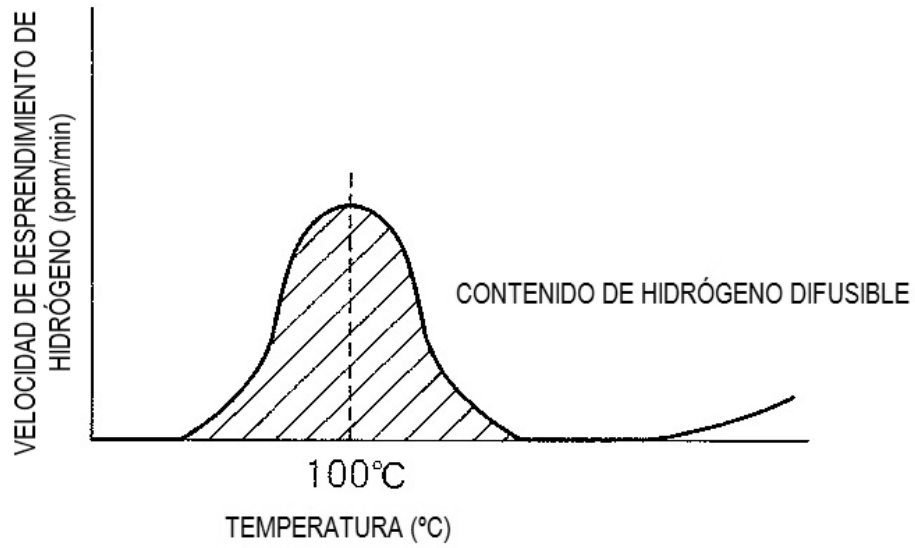


Fig.1(b)

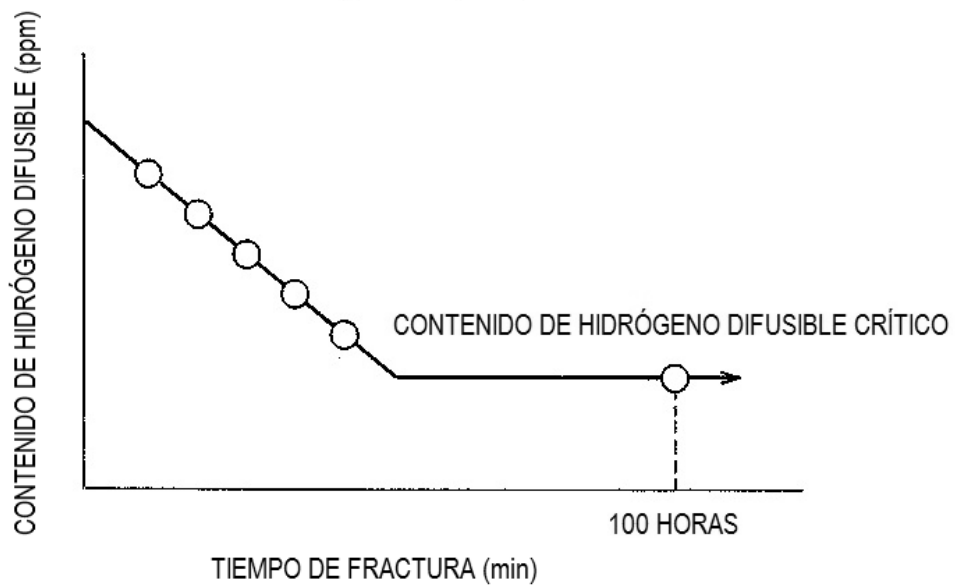




Fig.2

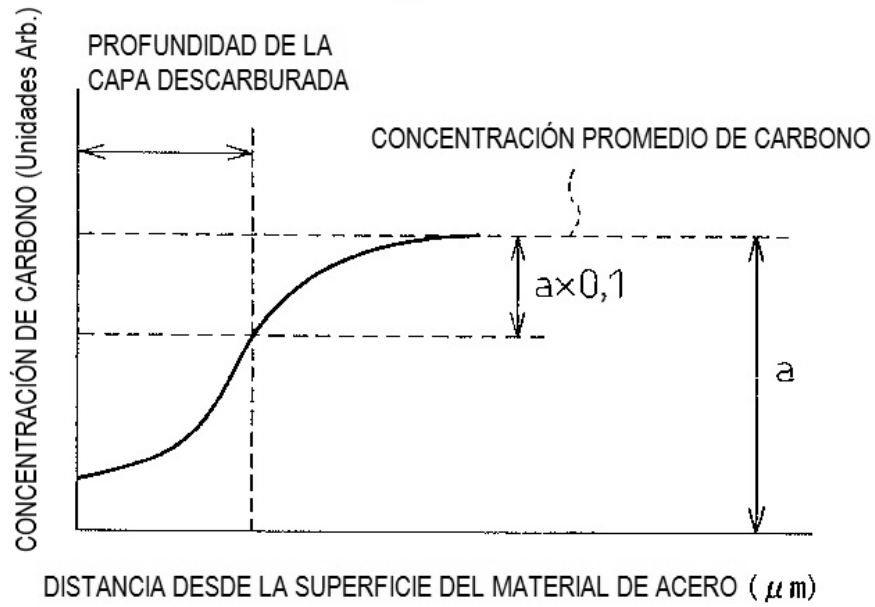


Fig.3

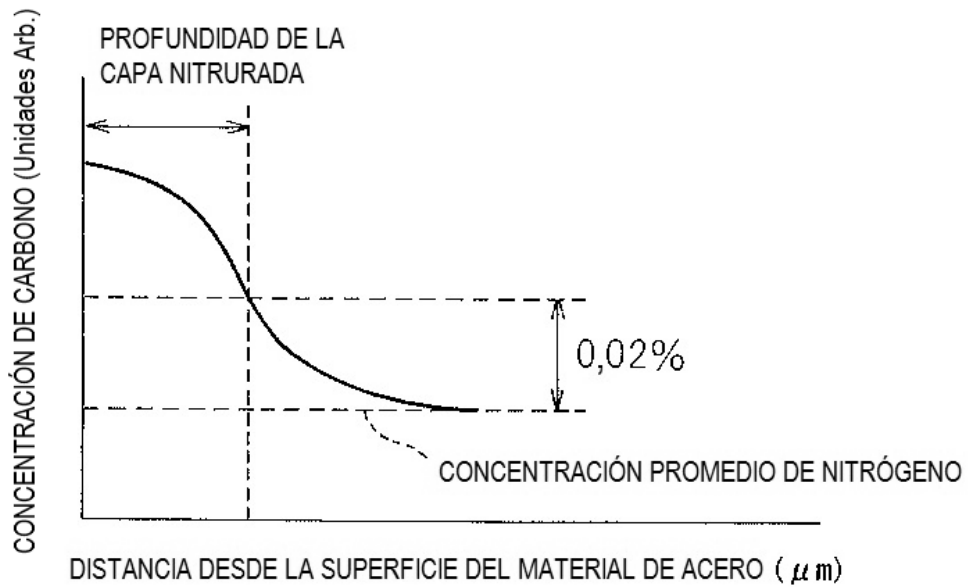


Fig.4

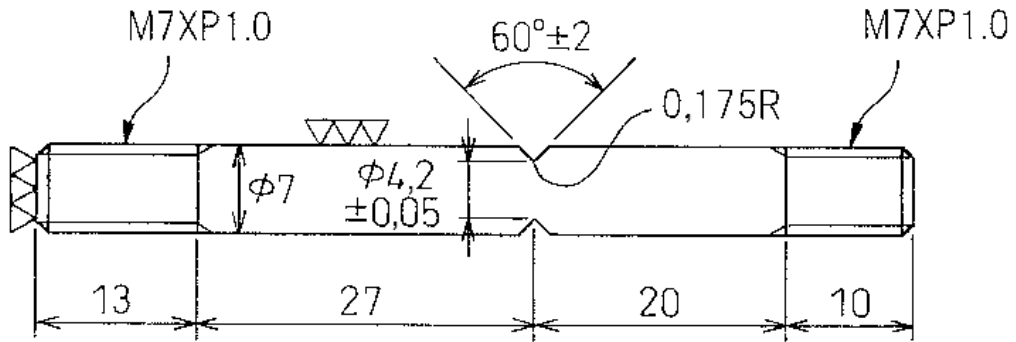


Fig.5

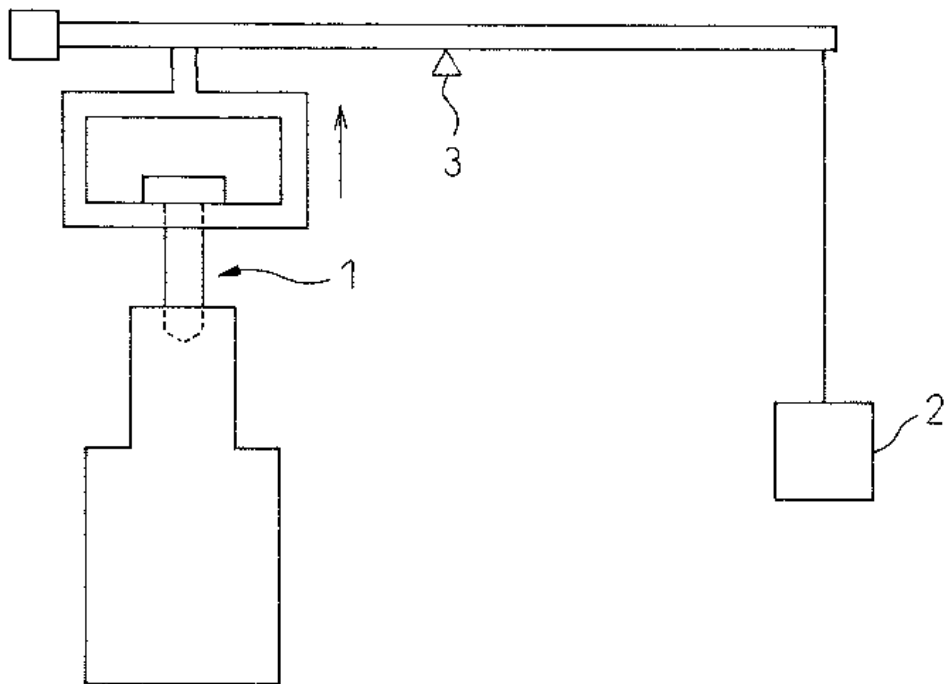


Fig.6

