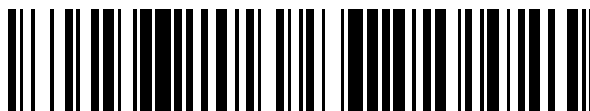


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 695**

51 Int. Cl.:

<b>C21D 6/00</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/46</b>	(2006.01)
<b>C21D 9/36</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/18</b>	(2006.01)		
<b>C21D 9/40</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/24</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/42</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/44</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2012 PCT/EP2012/065224**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2013 WO13156091**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2012 E 12743455 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2839048**

54 Título: **Aleación de acero**

30 Prioridad:

**20.04.2012 EP 12165035**

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

**25.06.2018**

73 Titular/es:

**AKTIEBOLAGET SKF (50.0%)  
415 50 Göteborg, SE y  
CAMBRIDGE ENTERPRISE LIMITED, THE OLD  
SCHOOLS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**VEGTER, ERIK;  
BHadeshia, HARSHAD KUMAR DHARAMSHI  
HANSRAJ;  
RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, PEDRO EDUARDO  
JOSE y  
SZOST, BLANKA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 673 695 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

Aleación de acero

5 Campo técnico

La presente invención se refiere en general al campo de la metalurgia y a una aleación de acero mejorada y a un método de tratamiento térmico de una aleación. La aleación de acero presenta resistencia a la fragilización por hidrógeno y una alta dureza. La aleación de acero puede usarse en varias aplicaciones, incluyendo, por ejemplo, cojinetes.

Antecedentes

15 Los cojinetes son dispositivos que permiten un movimiento relativo restringido entre dos piezas. Los cojinetes de elementos de rodadura comprenden pistas internas y externas y una pluralidad de elementos de rodadura (bolas o rodillos) dispuestos entre las mismas. Para el rendimiento y la fiabilidad a largo plazo es importante que los diversos elementos tengan una alta resistencia a la fatiga por contacto de rodadura, desgaste y deformación por fluencia.

20 Las empresas de fabricación de acero han reducido de manera activa el contenido en hidrógeno durante la colada, dado que este elemento puede tener un efecto adverso sobre la resistencia a la fatiga por contacto de rodadura. La concentración de hidrógeno normalmente no debe superar 1 ppm. Incluso si el contenido en hidrógeno es muy bajo en el acero producido originariamente, es probable que su cantidad aumente durante su servicio, por ejemplo debido a la descomposición de petróleo o la corriente eléctrica que pasa a través de la capa de petróleo, dando como resultado la descomposición de moléculas de petróleo en productos que incluyen hidrógeno libre, haciendo que el ingreso en la masa sea posible.

Es probable que la fragilización por hidrógeno se produzca cuando el acero contiene hidrógeno móvil. Por este motivo, se ha propuesto inmovilizar hidrógeno en la microestructura de aleación.

30 El acero conocido como 100Cr6 tiene la siguiente composición: el 0,974% en peso de carbono, el 0,282% en peso de silicio, el 0,276% en peso de manganeso, el 0,056% en peso de molibdeno, el 1,384% en peso de cromo, el 0,184% en peso de níquel, el 0,042% en peso de aluminio, el 0,21% en peso de cobre, el 0,01% en peso de fósforo y el 0,017% en peso de azufre, siendo el resto hierro (y cualquier impureza inevitable). Este acero presenta una alta dureza y es adecuado para su uso en un componente de cojinete. Sin embargo, 100Cr6 presenta una resistencia de moderada a baja a la fragilización por hidrógeno.

40 El documento WO 2006/082673 se refiere a un acero para cojinete resistente al entorno que es resistente a la fragilización por hidrógeno. El documento JP 2005 290496 se refiere a un cojinete de rodadura compuesto por un acero que tiene características de resistencia a la fatiga por hidrógeno. El documento GB 12055 se refiere a la fabricación de placas de blindaje y otros artículos de acero. El documento US 2004/047757 se refiere a un acero de alta dureza, alta tenacidad, resistente al desgaste para su uso en un extremo de borde de excavación de una máquina de construcción o de excavación de zanjas.

45 Un objeto de la presente invención es abordar o al menos mitigar algunos de los problemas asociados con la técnica anterior, o al menos proporcionar una alternativa comercialmente útil a los mismos.

Sumario

50 En un primer aspecto la presente invención proporciona una aleación de acero que tiene una composición que comprende:

desde el 0,8 hasta el 1,2% en peso de carbono  
 desde el 0,1 hasta el 0,8% en peso de manganeso  
 desde el 0,5 hasta el 2,5% en peso de cromo  
 desde el 0,3 hasta el 0,8% en peso de vanadio  
 desde el 0,01 hasta el 0,2% en peso de molibdeno

opcionalmente uno o más de

60 desde el 0 hasta el 1,0% en peso de silicio  
 desde el 0 hasta el 0,5% en peso de cobre  
 desde el 0 hasta el 3,5% en peso de níquel  
 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de aluminio  
 desde el 0 hasta el 0,05% en peso de fósforo  
 desde el 0 hasta el 0,05% en peso de azufre  
 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de titanio

desde el 0 hasta el 0,1% en peso de niobio  
 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de tántalo  
 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de tungsteno  
 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de boro  
 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de nitrógeno  
 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de oxígeno  
 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de calcio  
 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de cobalto

5

10 y el resto hierro, junto con impurezas inevitables.

La presente invención se describirá ahora adicionalmente. En los siguientes pasajes se definen diferentes aspectos de la invención en más detalle. Cada aspecto así definido puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

15

La aleación de acero según la presente invención comprende desde el 0,8 hasta el 1,2% en peso de carbono. Preferiblemente, la composición de aleación de acero comprende desde el 0,9 hasta el 1,1% en peso de carbono, más preferiblemente desde el 0,95 hasta el 1,05% en peso de carbono. En un ejemplo, la aleación comprende aproximadamente el 0,99% en peso de carbono. La presencia de carbono en la cantidad especificada sirve para aumentar la dureza de la aleación de acero. Además, la presencia de carbono junto con vanadio posibilita la formación de carburos que comprenden carbono y vanadio. Como se comentó anteriormente, la presencia de tales carburos aumenta la resistencia de la aleación a la fragilización por hidrógeno.

20

25

La aleación de acero comprende desde el 0,1 hasta el 0,8% en peso de manganeso, más normalmente desde el 0,1 hasta el 0,6% en peso de manganeso. Preferiblemente, la aleación comprende desde el 0,2 hasta el 0,5% en peso de manganeso, más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 0,4% en peso de manganeso. En un ejemplo, la aleación comprende aproximadamente el 0,28% en peso de manganeso. El manganeso, en combinación con los otros elementos de aleación, aumenta la dureza y contribuye a la resistencia del acero. El manganeso también puede tener un efecto beneficioso sobre la calidad superficial.

30

La aleación de acero comprende desde el 0,5 hasta el 2,5% en peso de cromo. Preferiblemente, la aleación comprende desde el 1,0 hasta el 2,0% en peso de cromo, más preferiblemente desde el 1,2 hasta el 1,6% en peso de cromo. En un ejemplo, la aleación comprende aproximadamente el 1,42% en peso de cromo. La presencia de cromo en la cantidad especificada proporciona una propiedad de resistencia a la corrosión mejorada a la aleación de acero. El cromo conduce a un óxido duro sobre la superficie de metal para inhibir la corrosión. El cromo también puede tener un efecto beneficioso sobre la templabilidad.

35

La aleación de acero comprende desde el 0,3 hasta el 0,8% en peso de vanadio. Preferiblemente, la aleación comprende desde el 0,4 hasta el 0,7% en peso de vanadio, más preferiblemente desde el 0,5 hasta el 0,6% en peso de vanadio. En un ejemplo, la aleación comprende aproximadamente el 0,55% en peso de vanadio. En combinación con los otros elementos de aleación, se ha encontrado que el vanadio en las cantidades especificadas forma carburos, tales como, por ejemplo,  $V_4C_3$ . Tales carburos, que están preferiblemente a escala nanométrica, pueden actuar como trampas de hidrógeno. Se cree que la presencia de tales carburos proporciona la aleación de acero con resistencia aumentada a la fragilización por hidrógeno. La presencia de vanadio en el intervalo de aproximadamente al 0,3% a aproximadamente el 0,8% en peso hace que la formación de carburos (por ejemplo  $V_4C_3$ ) sea termodinámicamente posible a aproximadamente 600°C, y también es beneficiosa para retardar el crecimiento de grano durante la austenitización. El vanadio también puede actuar aumentando el límite elástico y la resistencia a la tracción de la aleación.

40

45

50

La aleación de acero puede comprender opcionalmente hasta el 0,5% en peso de cobre, por ejemplo desde el 0,1 hasta el 0,5% en peso de cobre. Preferiblemente, la aleación comprende desde el 0,2 hasta el 0,5% en peso de cobre, todavía más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 0,4% en peso de cobre. En un ejemplo, la aleación comprende aproximadamente el 0,25% en peso de cobre. El cobre puede actuar proporcionando una resistencia a la corrosión mejorada.

55

La aleación de acero puede comprender opcionalmente hasta el 1,0% en peso de silicio, más normalmente hasta el 0,5% en peso de silicio, por ejemplo desde el 0,1 hasta el 0,5% en peso de silicio. Preferiblemente, la aleación comprende desde el 0,1 hasta el 0,4% en peso de silicio, más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 0,3% en peso de silicio. El silicio puede añadirse durante el proceso de fabricación de acero como desoxidante. El silicio también puede actuar aumentando la resistencia y la dureza.

60

La aleación de acero comprende desde el 0,01 hasta el 0,2% en peso de molibdeno, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 0,1% en peso de molibdeno. En un ejemplo, la aleación comprende aproximadamente el 0,093% en peso de molibdeno. En combinación con los otros elementos de aleación (particularmente el vanadio y el carbono),

65

se cree que el molibdeno en las cantidades especificadas mejora la capacidad de atrapar hidrógeno de la aleación de acero, posiblemente debido a tensiones de coherencia más favorables. Esto dota a la aleación de acero de una resistencia aumentada a la fragilización por hidrógeno. El molibdeno también puede actuar aumentando la templabilidad de la aleación.

La aleación de acero puede comprender opcionalmente hasta el 3,5% en peso de níquel, más normalmente hasta el 1% en peso de níquel, más normalmente hasta el 0,1% en peso de níquel. Preferiblemente, la aleación comprende desde el 0,005 hasta el 0,05% en peso de níquel, más preferiblemente desde el 0,007 hasta el 0,02% en peso de níquel. En un ejemplo, la aleación comprende aproximadamente el 0,01% en peso de níquel. El níquel puede actuar aumentando la templabilidad y la resistencia a los impactos.

La aleación de acero puede comprender opcionalmente hasta el 0,1% en peso de aluminio. Preferiblemente, la aleación de acero comprende desde el 0,001 hasta el 0,01% en peso de aluminio, más preferiblemente desde el 0,002 hasta el 0,005% en peso de aluminio. En un ejemplo, la aleación de acero comprende aproximadamente el 0,003% en peso de aluminio. El aluminio puede usarse como desoxidante. El aluminio también puede actuar controlando el tamaño de grano en la aleación.

La aleación de acero puede comprender opcionalmente hasta el 0,1% en peso de uno o más de titanio, niobio, tántalo, tungsteno, boro, nitrógeno, calcio y cobalto.

Otros elementos que pueden estar presentes incluyen oxígeno, fósforo y azufre. Preferiblemente, la presencia de estos elementos se mantiene a un mínimo. Si está presente fósforo, el contenido del mismo no debe superar generalmente el 0,05% en peso. Normalmente, el contenido en fósforo sería aproximadamente del 0,004% en peso. Si está presente azufre, el contenido no debe superar generalmente el 0,05% en peso. Normalmente, el contenido en azufre será aproximadamente del 0,003% en peso. Si está presente oxígeno, el contenido no debe superar generalmente el 0,1% en peso. Preferiblemente, el contenido en oxígeno no supera las 15 ppm.

Se apreciará que la aleación de acero puede contener impurezas inevitables, aunque, en total, es improbable que estas superen el 0,5% en peso de la composición. Preferiblemente, la aleación contiene impurezas inevitables en una cantidad de no más del 0,3% en peso de la composición, más preferiblemente no más del 0,1% en peso de la composición. Como se indicó anteriormente, los contenidos en fósforo y azufre se mantienen preferiblemente a un mínimo.

Una aleación de acero más preferida según la presente invención comprende:

aproximadamente el 0,0994% en peso de carbono  
aproximadamente el 0,282% en peso de manganeso  
aproximadamente el 1,42% en peso de cromo  
aproximadamente el 0,247% en peso de cobre  
aproximadamente el 0,549% en peso de vanadio  
aproximadamente el 0,272% en peso de silicio  
aproximadamente el 0,093% en peso de molibdeno  
aproximadamente el 0,01% en peso de níquel  
aproximadamente el 0,003% en peso de aluminio  
aproximadamente el 0,004% en peso de fósforo  
aproximadamente el 0,003% en peso de azufre

y el resto hierro, junto con impurezas inevitables.

Las aleaciones según la presente invención pueden consistir esencialmente en los elementos citados. Por tanto, se apreciará que además de aquellos elementos que son obligatorios, otros elementos no especificados pueden estar presentes en la composición siempre que las características esenciales de la composición no se vean afectadas sustancialmente por su presencia.

La aleación tiene normalmente una microestructura que comprende martensita, opcionalmente cementita, y carburos que comprenden vanadio y carbono. Si la aleación experimenta un tratamiento térmico de templado, entonces en la microestructura final está presente cementita.

Los carburos pueden consistir en vanadio y carbono, por ejemplo  $V_4C_3$ , o pueden incluir uno o más elementos de aleación adicionales. Por tanto, el término carburo tal como se usa en el presente documento pretende abarcar también, por ejemplo, carbonitruros y carboxinitruros y también carburos, carbonitruros y carboxinitruros metálicos mixtos.

La microestructura comprende normalmente al menos el 70% en volumen de martensita, más normalmente al menos el 75% en volumen. Preferiblemente, la microestructura comprende desde el 1 hasta el 5% en volumen de carburos (que comprenden vanadio y carbono) y desde el 5 hasta el 20% en volumen de cementita, siendo el resto

martensita. Lo más preferiblemente, la microestructura comprende aproximadamente el 2% en volumen de carburos (que comprenden vanadio y carbono), aproximadamente el 10% en volumen de cementita, y siendo el resto martensita.

5 Dentro de la matriz de martensita, se cree que los precipitados de carburo que comprenden vanadio y carbono actúan como trampas de hidrógeno. La presencia de precipitados de cementita confiere resistencia.

10 Los precipitados de carburo que comprenden vanadio y carbono tienen ventajosamente un tamaño nanométrico y, preferiblemente, tienen un diámetro medio de desde 1 hasta 50 nm, más preferiblemente desde 1 hasta 30 nm, incluso más preferiblemente desde 5 hasta 25 nm. Lo más preferiblemente, los carburos tienen un diámetro medio de aproximadamente 10 nm. Los carburos que tienen tales tamaños son particularmente eficaces como trampas de hidrógeno.

15 La estructura de la aleación de acero descrita en el presente documento puede determinarse mediante técnicas de caracterización microestructural convencionales tales como, por ejemplo, microscopía óptica, TEM, SEM, AP-FIM y difracción de rayos X, incluyendo combinaciones de dos o más de estas técnicas.

20 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un componente de motor o un componente de blindaje que comprende una aleación de acero tal como se define en el presente documento. El material también puede usarse en aplicaciones marinas y aeroespaciales, por ejemplo engranajes y árboles.

25 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un componente de cojinete que comprende una aleación de acero tal como se define en el presente documento. El componente de cojinete puede ser al menos uno de un elemento de rodadura (por ejemplo bola o cilindro), un anillo interno y/o un anillo externo.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un cojinete que comprende un componente de cojinete tal como se describe en el presente documento.

30 En un quinto aspecto, la presente invención proporciona un método de tratamiento térmico de una aleación de acero que comprende:

- (i) proporcionar una composición de aleación de acero tal como se describe en el presente documento;
- 35 (ii) calentar la composición a una temperatura de desde 780 hasta 950°C hasta austenitizar al menos parcialmente la composición;
- (iii) calentar adicionalmente la composición austenitizada al menos parcialmente hasta una temperatura de desde 1050 hasta 1350°C;
- 40 (iv) envejecer la aleación a una temperatura de desde 540 hasta 660°C; y
- (v) opcionalmente llevar a cabo un tratamiento térmico de templado tras la etapa de envejecimiento (iv).

45 En la etapa (ii), la composición está austenitizada al menos parcialmente, preferiblemente austenitizada completamente. Esto se consigue calentando la composición de aleación hasta una temperatura de desde 780 hasta 950°C, preferiblemente desde 820 hasta 900°C, más preferiblemente desde 840 hasta 880°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 860°C. La composición puede mantenerse en este régimen de temperatura durante hasta 30 minutos, preferiblemente desde 5 hasta 20 minutos, incluso más preferiblemente durante aproximadamente 15 minutos. Sin embargo, también son posibles tiempos de calentamiento más largos.

50 El calentamiento adicional de la composición austenitizada al menos parcialmente en la etapa (iii) se lleva a cabo a una temperatura de desde 1050 hasta 1350°C, preferiblemente desde 1100 hasta 1300°C, más preferiblemente desde 1150 hasta 1250°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1200°C. La etapa (iii) da como resultado la disolución de cualquier carburo de vanadio grueso formado con la austenitización. La composición puede mantenerse en este régimen de temperatura elevada durante hasta 10 minutos, preferiblemente desde 30 segundos hasta 5 minutos, incluso más preferiblemente durante aproximadamente 1 minuto.

60 Entre las etapas (iii) y (iv), las composiciones pueden extinguirse opcionalmente, preferiblemente hasta una temperatura menor de 200°C, más preferiblemente hasta una temperatura menor de 150°C. La extinción puede producirse usando gas extintor de helio, y puede producirse a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto o más, preferiblemente 25°C/minuto o más.

65 En la etapa (iv), la aleación se envejece a una temperatura de desde 540 hasta 660°C, preferiblemente desde 560 hasta 640°C, más preferiblemente desde 580 hasta 620°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 600°C. La aleación puede envejecerse durante hasta 120 minutos, preferiblemente desde 30 hasta 90 minutos, incluso más preferiblemente durante aproximadamente 60 minutos.

El método de tratamiento térmico según la presente invención comprende además preferiblemente calentar la composición tras la etapa de envejecimiento (iv) y antes de la etapa de templado opcional (v). Tal calentamiento adicional puede llevarse a cabo a una temperatura de desde 780 hasta 950°C, preferiblemente desde 820 hasta 900°C, más preferiblemente desde 840 hasta 880°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 860°C. Este calentamiento adicional facilita la disolución de cementita y la formación de martensita con la extinción.

Tras la etapa (iv) (o la etapa de calentamiento adicional opcional después de esta), la composición puede experimentar opcionalmente una extinción, preferiblemente hasta una temperatura menor de 200°C, más preferiblemente hasta una temperatura menor de 150°C. La extinción puede producirse usando gas extintor de helio, y puede producirse a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto o más, preferiblemente 25°C/minuto o más.

El método de tratamiento térmico según la presente invención puede comprender además llevar a cabo un tratamiento de esferoidización opcional antes de la etapa de austenitización (ii). Esto puede aumentar la capacidad de mecanizado de la composición de aleación.

#### Figuras

La presente invención se describirá ahora adicionalmente, a modo de ejemplo, con referencia a las siguientes figuras:

La Figura 1 muestra programas de tratamiento térmico de: (a) 100Cr6 (ejemplo comparativo); y (b) 100Cr6+V (presente invención).

La Figura 2 muestra micrografías ópticas de: (a) 100Cr6 (ejemplo comparativo); y (b) 100Cr6+V (presente invención).

La Figura 3 muestra micrografías electrónicas de transmisión de 100Cr6+V (presente invención): (a) imagen de TEM sobre campo claro tras la esferoidización y un patrón de difracción de cementita esferoidizada indicada mediante la flecha (el eje de zona es [-101]); (b) imagen de TEM sobre campo claro tras el primer pico de temperatura y un patrón de difracción tomado de la lámina ferrítica visible en la imagen (el eje de zona es [-1-11]); (c) imagen de TEM sobre campo claro tras el primer pico de temperatura seguido de templado a 600°C durante 1 hora, el patrón de difracción se toma de la partícula de cementita alargada indicada mediante la flecha (el eje de zona de cementita es [111] y el de ferrita es [3-11]).

La Figura 4 muestra micrografías electrónicas de transmisión de 100Cr6+V (presente invención): (a) imágenes de campo claro y de campo oscuro tras el segundo pico de temperatura, el patrón de difracción se toma de la partícula de V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> indicada mediante la flecha (el eje de zona de V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> es [0-11]); (b) patrón de difracción e imagen almacenada clara tras completar el tratamiento térmico (patrón de difracción tomado del punto de cementita [1-32]).

La Figura 5 muestra los resultados del análisis de desorción térmica de 100Cr6 (ejemplo comparativo) y 100Cr6+V (presente invención): (a) justo tras la carga de H; y (b) 24 horas y tras la carga de H.

#### Ejemplos

La invención se explicará ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

#### Producción de aleaciones de acero

Se empleó 100Cr6 como nivel de referencia y se coló una versión modificada del mismo con una adición pretendida del 0,5% en peso de V. Este último se denominará a continuación en el presente documento 100Cr6+V. Las composiciones de ambas calidades se determinaron usando un espectrómetro de emisión atómica de descarga luminiscente, LECO GDS850A, y los resultados se exponen en la tabla 1 a continuación.

Calidad	C	Si	Mn	Mo	Cr	Ni	Al	Cu	P	S	V
100Cr6	0,974	0,282	0,276	0,056	1,384	0,184	0,042	0,21	0,01	0,017	0,00
100Cr6+V	0,994	0,272	0,282	0,093	1,42	0,01	0,003	0,247	0,004	0,003	0,549

Tabla 1 - Composiciones químicas del acero 100Cr6 (ejemplo comparativo) y el acero 100Cr6+V (presente invención) (% en peso).

Ambas calidades se esferoidizaron según métodos convencionales y entonces se trataron térmicamente según los programas mostrados en la Figura 1. Las muestras se cortaron en barras de 4 y 8 mm de diámetro y 12 mm de longitud, y se trataron térmicamente a vacío en un dilatómetro Thermecmaster con gas extintor de helio a una velocidad de enfriamiento de 25°Cs<sup>-1</sup>.

Tal como se muestra en Figura 1, los programas de calentamiento fueron los siguientes. La aleación 100Cr6 se calentó hasta aproximadamente 860°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 15 minutos. Tras la extinción, la aleación se calentó entonces hasta una temperatura de aproximadamente 215°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 210 minutos.

La aleación 100Cr6+V se calentó hasta aproximadamente 860°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 15 minutos. La temperatura se elevó entonces hasta aproximadamente 1200°C y se mantuvo durante aproximadamente 1 minuto antes de la extinción. La temperatura se elevó entonces hasta aproximadamente 600°C y se mantuvo durante aproximadamente 60 minutos antes de elevarse hasta aproximadamente 860°C. Tras aproximadamente 3 minutos, se extinguió la aleación. La aleación se calentó entonces hasta una temperatura de aproximadamente 215°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 210 minutos

#### Microscopía óptica

Se cortaron por la mitad muestras de 8 mm de diámetro tratadas térmicamente, se montaron en caliente en baquelita conductora, se molieron usando papel de SiC de lija 1200 y se pulieron con pasta de diamante de 6 μm y 1 μm. Las muestras se sometieron a ataque químico en nital al 2% (el 2% de ácido nítrico y el 98% de metanol). Se obtuvieron micrografías ópticas usando un Zeiss Axioplan2. Las micrografías para 100Cr6 y 100Cr6+V tras los tratamientos térmicos mostrados en la Figura 1 se muestran en las Figuras 2a y 2b, respectivamente. A partir de las micrografías puede verse que 100Cr6+V no contiene las partículas de cementita gruesas visibles en el acero 100Cr6.

#### Mediciones de dureza

Se llevaron a cabo pruebas de dureza usando una máquina de prueba de dureza Vickers con una carga de 30 kg. Se calculó un valor medio de dureza para cada aleación a partir de los valores individuales más bajo y más alto de 10 lecturas. Se encontró que la dureza media de 100Cr6+V (804 HV30) era mayor que la que presentaba 100Cr6 (785 HV30).

#### Microscopía electrónica de transmisión

Tras cada etapa de tratamiento térmico mostrada en la Figura 1b, se cortaron discos de 3 mm de diámetro y 0,5 mm de grosor con el fin de producir láminas finas. Estas se pulieron entonces mecánicamente hasta ~50 μm usando papel de SiC de lija 1200 y se limpiaron en acetona, y entonces se sometieron adicionalmente a electropulido en una disolución del 15% de ácido perclórico y el 85% de etanol usando un pulidor electrolítico Struers Tenupol 5. Una corriente de ~130A y 20,5 V dio como resultado muestras de grosor suficiente para la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se obtuvieron micrografías de TEM usando microscopios electrónicos de transmisión JEOL 2000FX (200kV) y Philips CM30 (300 kV). El tratamiento térmico de dos picos se interrumpió tras fases de tratamiento térmico seleccionadas para verificar la presencia y el tamaño de los carburos de vanadio (por ejemplo V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) y cementita.

Se esferoidizó 100Cr6 antes del tratamiento térmico de endurecimiento para potenciar la capacidad de mecanizado. La Figura 3a muestra una micrografía de TEM de 100Cr6+V tras la esferoidización. Se observaron partículas de cementita grandes y distribuidas uniformemente con un radio de aproximadamente 200-500 nm. Las microfotografías tomadas tras el primer pico de temperatura (Figura 3b) muestran láminas ferríticas sin partículas de cementita y carburo de vanadio (por ejemplo V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>). El patrón de difracción muestra puntos adicionales que se cree que son carburos epsilon, que pueden formarse a temperatura ambiente, presumiblemente dado que las investigaciones de TEM se llevaron a cabo aproximadamente dos semanas tras el tratamiento térmico. La fase de templado a 600°C muestra las partículas de cementita grandes no deseadas y confirma la preferencia de un segundo pico de temperatura para su disolución (Figura 3c). Es difícil de confirmar el crecimiento de carburos de vanadio, que se espera que aparezca en esta fase, debido a la pequeña cantidad y tamaño de los carburos de vanadio a diferencia de la gran cantidad de la cementita comparativamente gruesa, lo que hace que los patrones de difracción sean difíciles de analizar. No obstante, la Figura 4a confirma la presencia de carburos de vanadio tras la disolución de cementita. Tras la disolución de cementita, los patrones de difracción son fáciles de analizar porque disminuye la cantidad de puntos de difracción, lo que significa que se vuelven más fácilmente identificables. Las microfotografías de TEM tras el tratamiento térmico completo (Figura 4b) muestran partículas de carburo de vanadio y cementita finas (por ejemplo V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>). Su presencia se confirmó mediante difracción de electrones. Las fases confirmadas mediante las micrografías de TEM son consistentes con las predichas por medio de modelado termodinámico y cinético.

#### Desorción térmica

Para la desorción térmica, se cortaron muestras tratadas térmicamente en cilindros de 4 mm de diámetro y 6 mm de longitud. Se introdujo hidrógeno en las muestras con electrolisis catódica usando una disolución de electrolito de 1 dm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O destilada, 4 g de NaOH y 4 g de tiourea. Las muestras se pusieron en las células de carga y se rodearon mediante hilos de platino (contraelectrodo). La polaridad de las muestras era negativa. Posteriormente, se

5 conectó la célula a una fuente de corriente de 8 mA. El proceso de carga duró 24 horas y se agitó el electrolito y se mantuvo a una temperatura estable de 80°C durante todo el proceso. Tras la carga, las muestras se pulieron suavemente y se limpiaron de manera ultrasónica con éter de petróleo y acetona, respectivamente. Se midió el contenido en hidrógeno por medio de análisis de desorción térmica con detector de descarga pulsada con gas portador de helio y se calentaron las muestras mediante una unidad Pyroprobe 5000 a una velocidad de 2,6°C/min. Se analizaron las muestras en intervalos de 3 minutos posteriores, lo que permite la separación de picos debidos a hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Se analizaron las posiciones de pico de desorción de hidrógeno para identificar los tipos de sitio de atrapamiento y se analizaron las áreas de pico para estimar la cantidad de hidrógeno atrapado. Se sometieron a prueba 100Cr6 y 100Cr6+V en dos condiciones: justo tras la carga de H; y 24 horas tras la carga de H.

10 Dado que las trampas de hidrógeno se activan a ciertas temperaturas, el análisis de desorción térmica se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento constante para investigar el tipo de trampas presentes en la microestructura. Tal como se muestra en la Figura 5, los gráficos de desorción térmica de la aleación 100Cr6+V muestran una capacidad de atrapamiento muy alta en comparación con el acero de referencia, 100Cr6. Los picos de temperatura para 100Cr6+V (que contienen trampas de carburo de vanadio - por ejemplo  $V_4C_3$ ) muestran una velocidad de desorción máxima a 219°C. Los picos de temperatura de 100Cr6 se producen a una temperatura menor de 188°C, lo que sugiere que estos picos corresponden a dislocaciones.

20 La cantidad de hidrógeno atrapada en los aceros de aleación puede calcularse integrando el área bajo las curvas. Para 100Cr6+V, se calculó que la cantidad de hidrógeno atrapado era ~6 ppmw en las muestras justo tras la carga de hidrógeno, y ~4,5 ppmw 24 horas tras la carga de hidrógeno. Como se esperaba, los niveles de hidrógeno disminuyeron tras 24 horas. El hidrógeno desorbido tras 24 horas indica el hidrógeno atrapado, mientras que el hidrógeno desorbido justo tras la carga comprende una mezcla de hidrógeno tanto difundible como atrapado. En cuanto al acero de referencia (100Cr6), el hidrógeno atrapado mediante dislocaciones disminuyó enormemente desde ~1 ppmw (inmediatamente tras la carga) hasta ~0,12 ppmw (24 horas tras la carga). Esto muestra que 100Cr6 no presenta intrínsecamente una buena capacidad de atrapamiento de hidrógeno, y que la modificación según la presente invención da como resultado un aumento en su capacidad de atrapamiento de aproximadamente 300 veces.

30 La descripción detallada anterior se ha proporcionado a modo de explicación e ilustración, y no pretende limitar el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Muchas variaciones en las realizaciones preferidas actualmente ilustradas en el presente documento resultarán evidentes para un experto habitual en la técnica, y siguen estando dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

35



**REIVINDICACIONES**

1.- Una aleación de acero que comprende:

- 5 desde el 0,8 hasta el 1,2% en peso de carbono
- desde el 0,1 hasta el 0,8% en peso de manganeso
- desde el 0,5 hasta el 2,5% en peso de cromo
- desde el 0,3 hasta el 0,8% en peso de vanadio
- desde el 0,01 hasta el 0,2% en peso de molibdeno

10 opcionalmente uno o más de

- desde el 0 hasta el 1,0% en peso de silicio
- desde el 0 hasta el 0,5% en peso de cobre
- 15 desde el 0 hasta el 3,5% en peso de níquel
- desde el 0 hasta el 0,1% en peso de aluminio
- desde el 0 hasta el 0,05% en peso de fósforo
- desde el 0 hasta el 0,05% en peso de azufre
- 20 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de titanio
- desde el 0 hasta el 0,1% en peso de niobio
- desde el 0 hasta el 0,1% en peso de tántalo
- desde el 0 hasta el 0,1% en peso de tungsteno
- desde el 0 hasta el 0,1% en peso de boro
- desde el 0 hasta el 0,1% en peso de nitrógeno
- 25 desde el 0 hasta el 0,1% en peso de oxígeno
- desde el 0 hasta el 0,1% en peso de calcio
- desde el 0 hasta el 0,1% en peso de cobalto

30 y el resto hierro, junto con impurezas inevitables.

2.- Una aleación de acero según la reivindicación 1, que comprende desde el 0,9 hasta el 1,1% en peso de carbono, preferiblemente desde el 0,95 hasta el 1,05% en peso de carbono.

35 3.- Una aleación de acero según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende desde el 0,1 hasta el 0,4% en peso de silicio, preferiblemente desde el 0,2 hasta el 0,3% en peso de silicio.

4.- Una aleación de acero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende desde el 0,2 hasta el 0,5% en peso de manganeso, preferiblemente desde el 0,2 hasta el 0,4% en peso de manganeso.

40 5.- Una aleación de acero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende desde el 0,05 hasta el 0,1% en peso de molibdeno.

6.- Una aleación de acero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende desde el 1,0 hasta el 2,0% en peso de cromo, preferiblemente desde el 1,2 hasta el 1,6% en peso de cromo.

45 7.- Una aleación de acero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende desde el 0,005 hasta el 0,05% en peso de níquel, preferiblemente desde el 0,007 hasta el 0,02% en peso de níquel.

50 8.- Una aleación de acero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende desde el 0,001 hasta el 0,01% en peso de aluminio, preferiblemente desde el 0,002 hasta el 0,005% en peso de aluminio.

9.- Una aleación de acero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende desde el 0,1 hasta el 0,5% en peso de cobre, preferiblemente desde el 0,2 hasta el 0,5% en peso de cobre.

55 10.- Una aleación de acero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende desde el 0,4 hasta el 0,7% en peso de vanadio, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 0,6% en peso de vanadio.

11.- Una aleación de acero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una microestructura que comprende martensita, opcionalmente cementita, y precipitados de carburo que comprenden vanadio y carbono.

60 12.- Una aleación de acero según la reivindicación 11, en la que la microestructura comprende al menos el 70% en volumen de martensita.

65 13.- Una aleación de acero según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en la que los precipitados de carburo tienen un diámetro medio de desde 1 hasta 50 nm, preferiblemente desde 1 hasta 30 nm, más preferiblemente desde 5 hasta 25 nm.

14.- Un componente de motor o un componente de blindaje que comprende una aleación de acero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

5 15.- Un componente de cojinete que comprende una aleación de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, preferiblemente un componente de cojinete que es al menos uno de un elemento de rodadura, un anillo interno y/o un anillo externo.

16.- Un método de tratamiento térmico de una aleación de acero que comprende:

- 10
- (i) proporcionar una composición de aleación de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13;
  - (ii) calentar la composición a una temperatura de desde 780 hasta 950°C hasta austenitizar al menos parcialmente la composición;
  - 15 (iii) calentar adicionalmente la composición austenitizada al menos parcialmente hasta una temperatura de desde 1050 hasta 1350°C;
  - (iv) envejecer la aleación a una temperatura de desde 540 hasta 660°C; y
  - 20 (v) opcionalmente llevar a cabo un tratamiento térmico de templado tras la etapa de envejecimiento (iv).

17.- Un método según la reivindicación 16, que comprende además calentar adicionalmente la composición hasta una temperatura de desde 780 hasta 950°C tras la etapa de envejecimiento (iv) y antes de la etapa de templado opcional (v).

25

18.- Un método según la reivindicación 16 o la reivindicación 17, que comprende además llevar a cabo un tratamiento de esferoidización antes de la etapa de austenitización (ii).

30

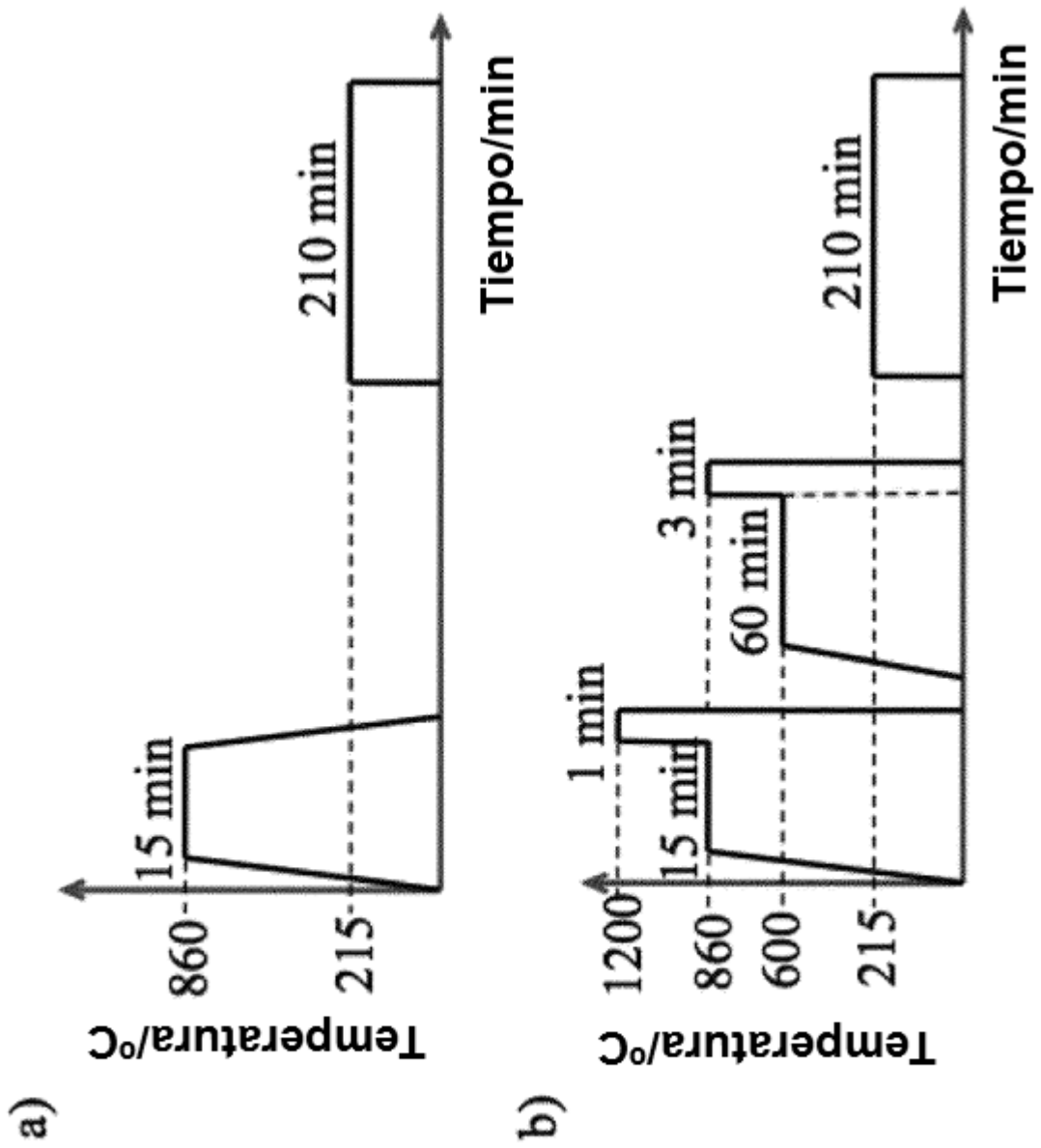
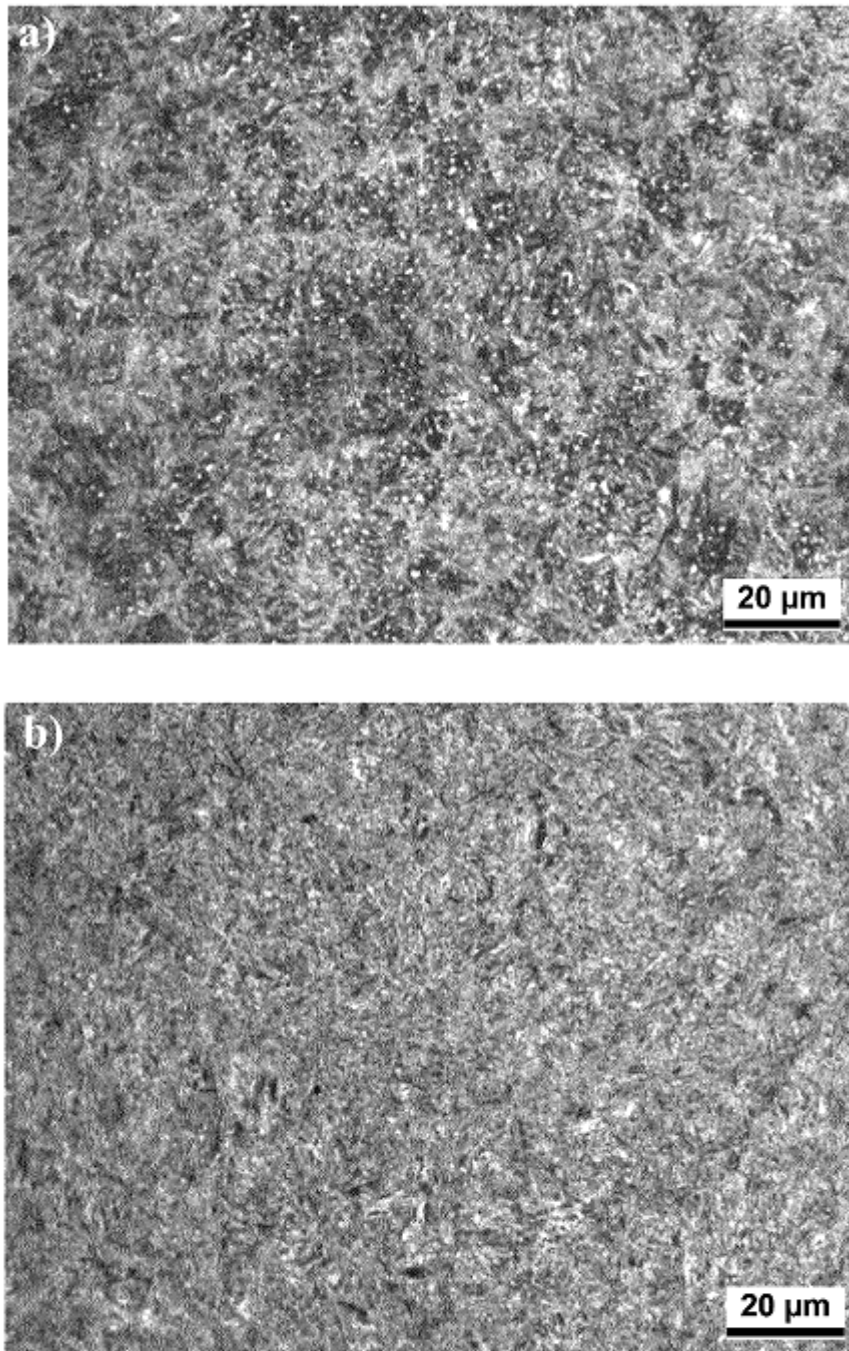


Figura 1



**Figura 2**

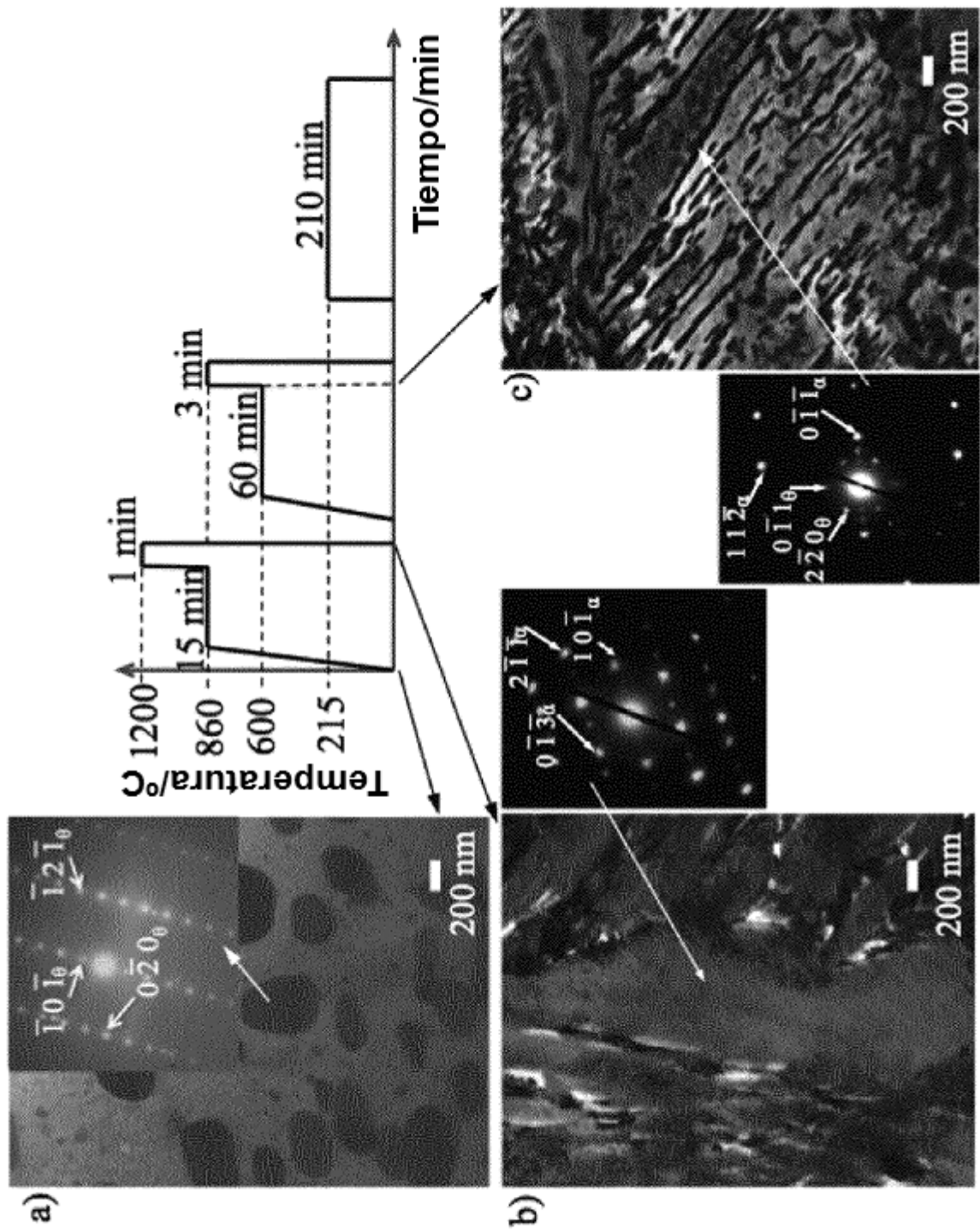


Figura 3

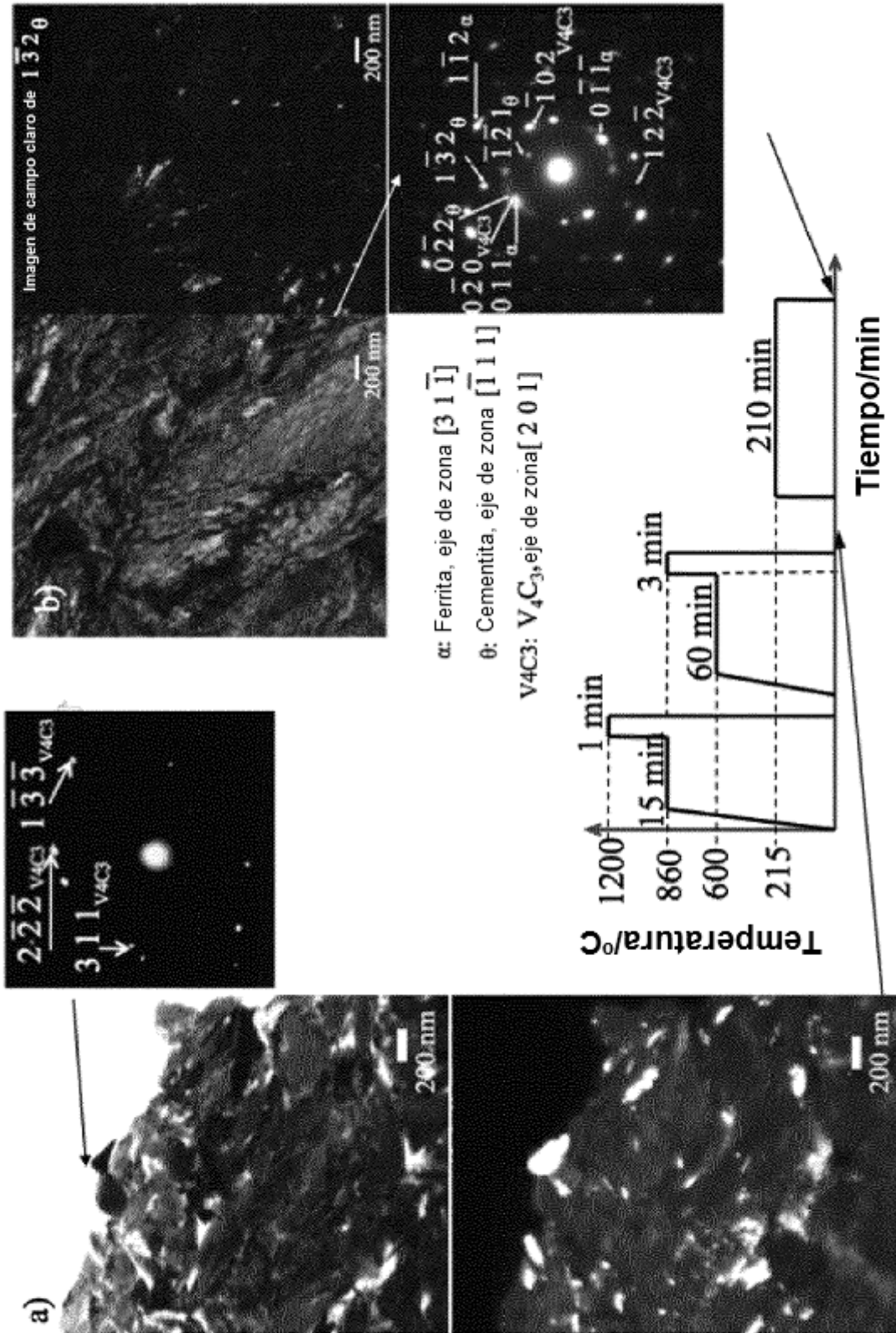


Figura 4

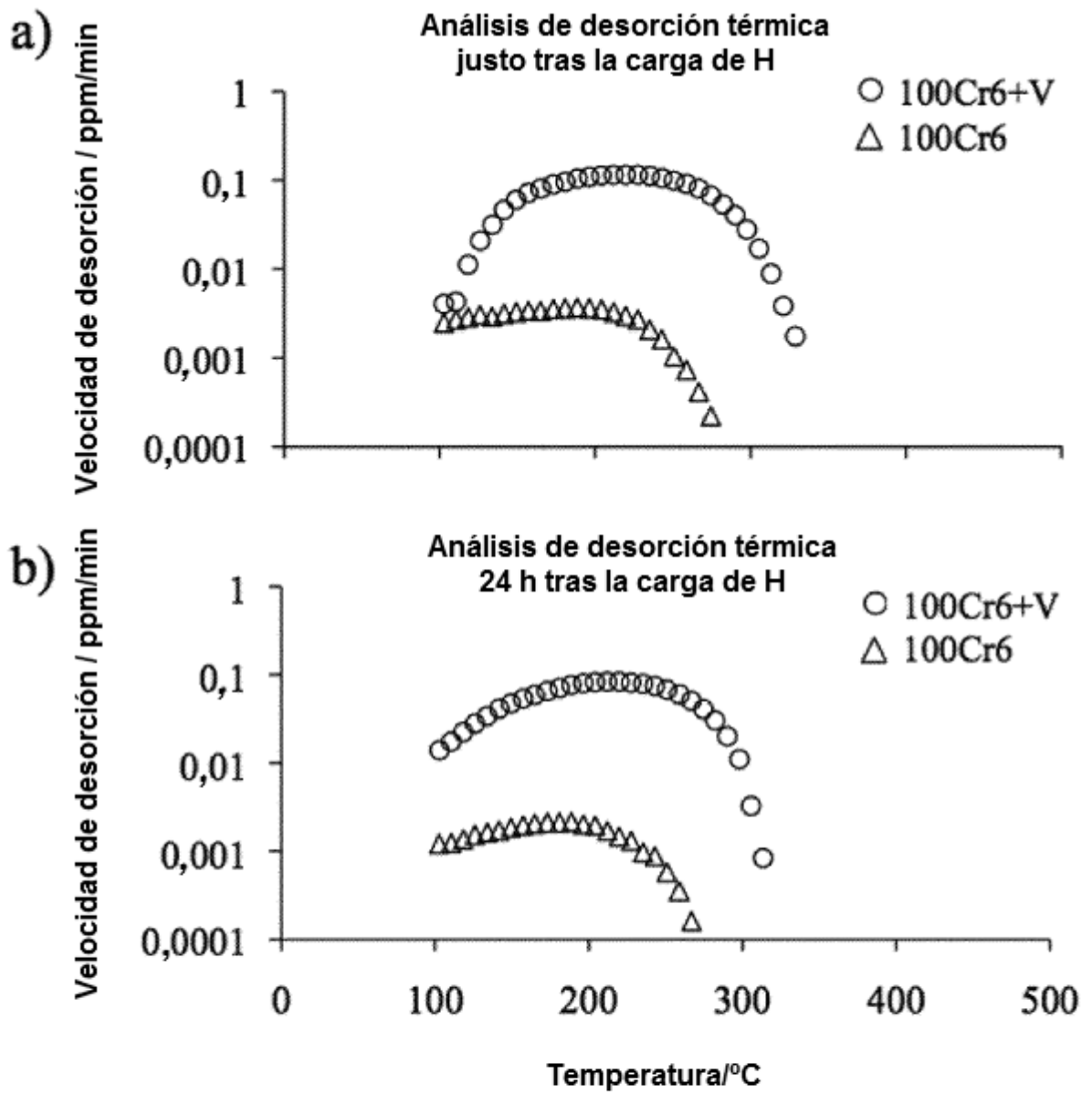


Figura 5