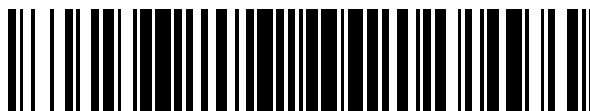


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 992**

51 Int. Cl.:

**B22F 3/24** (2006.01)

**B22F 5/12** (2006.01)

**C22C 33/02** (2006.01)

**C21D 8/06** (2006.01)

**C21D 9/52** (2006.01)

**C22C 38/00** (2006.01)

**C22C 38/02** (2006.01)

**C22C 38/04** (2006.01)

**C22C 38/44** (2006.01)

**C22C 38/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2016 E 16197884 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3165308**

54 Título: **Artículos de acero de pulvimetalurgia de maquinado libre y método de preparación de los mismos**

30 Prioridad:

**09.11.2015 US 201562252671 P**

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

**29.11.2018**

73 Titular/es:

**CRS HOLDINGS, INC. (50.0%)  
1105 North Market Street, Suite 601  
Wilmington DE 19801, US y  
L. KLEIN AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCHIESS, OLIVIER;  
MARECHAL, PIERRE;  
DEL CORSO, GREGORY J. y  
POLAR-ROSAS, ALBERTO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 691 992 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**

Artículos de acero de pulvimetalurgia de maquinado libre y método de preparación de los mismos

**Antecedentes de la invención campo de la invención**

5 La presente invención se refiere generalmente a un artículo de acero de maquinado libre y un método para la preparación del mismo. Más particularmente, la invención se refiere a formas de producto estirado tales como alambre, varilla, barra, banda y fleje formadas por un acero pulvimetalúrgico, de maquinado libre, que no contiene plomo.

**Descripción de la técnica anterior**

10 Las piezas pequeñas con maquinado de precisión para relojes, automóviles y otras industrias están formadas a partir de un alambre de acero que se ha trefilado en frío y posteriormente se ha reforzado. Se requiere buena maquinabilidad para la fabricación de dichas piezas y normalmente se obtiene incluyendo en la estructura de acero uno o más aditivos para mejorar la propiedad de maquinabilidad. Pb, S y Se se encuentran entre las adiciones más comunes de acero para mejorar la maquinabilidad. Sin embargo, la adición de Pb tiene ciertos problemas de seguridad. Por lo tanto, resulta deseable un acero maquinado que no contenga plomo con igual o mejor maquinabilidad que el acero con plomo.

15 Los documentos US 8.282.701 B2 y US 8.795.584 B2, describen un artículo de acero de maquinado libre, que no contiene plomo para su uso en la producción de piezas de precisión, de alta calidad y un proceso para la preparación de dicho artículo. La microestructura del acero descrita en esas partes es de grano fino y tiene una distribución fina e uniforme de sulfuros de manganeso (MnS). Como se describe en esas patentes, se obtiene la microestructura mediante el uso de una química de acero controlada, atomización de gas para producir un polvo de aleación, seguido de consolidación en caliente del polvo de aleación para formar una estructura compacta de polvo. Se prepara un tocho a partir de la estructura compacta de polvo que posteriormente se trabaja en caliente y se termina en frío para preparar productos de barra y alambre para maquinado que dé lugar a piezas de precisión.

25 Se han usado la aleación y el método descritos en el documento US 8.282.701 B2 y el documento US 8.795.584 B2 para proporcionar una barra y un alambre de diámetro pequeño con características de maquinado aceptables para la preparación de piezas pequeñas, de precisión. Sin embargo, se ha determinado en la práctica que se requiere mejor maquinabilidad para el maquinado de piezas de precisión muy pequeñas. Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar productos de barra y alambre de diámetro pequeño que tengan una distribución más fina y homogénea de carburos para, de este modo, mejorar la maquinabilidad y la elaborabilidad del alambre y la barra, más allá de lo que se ha conseguido previamente con el material formado de acuerdo con los documentos US 8.282.701 B2 y US 8.795.584 B2. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de una barra y un alambre de diámetro pequeño, incluyendo un tratamiento térmico que, en combinación con la química modificada, proporcionar fácilmente la microestructura deseada con el fin de obtener la combinación mejorada de propiedades descritas con anterioridad.

**Breve sumario de la invención**

35 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un producto estirado que tenga un área de corte transversal pequeña tal como un alambre, varilla, barra y fleje. El artículo estirado está formado a partir de un polvo metálico pre-aleado que tiene composición en porcentaje en peso amplio y preferido.

Elemento	Amplitud	Preferido
C	0,88-1,00	0,92-0,98
Mn	0,20-0,80	0,20-0,80
Si	0,50 máx.	0,12-0,22
P	0,050 máx.	0,030 máx.
S	0,010-0,100	0,010-0,090
Cr	0,15-0,90	0,30-0,60
Ni	0,10-0,50	0,10-0,25
Mo	0,25 máx.	0,25 máx.
Cu	0,08-0,23	0,10-0,23
V	0,025-0,15	0,035-0,060
N	0,060 máx.	0,060 máx.
O	0,040 máx.	0,040 máx.

## ES 2 691 992 T3

El resto de la aleación es hierro e impurezas comunes. El alambre y las barras de acuerdo con el presente aspecto de la invención se caracterizan de forma adicional por una microestructura que incluye i) una matriz ferrítica que tiene un tamaño de grano fino, uniforme, preferentemente definido por un número de tamaño de grano ASTM E-112 de 8 o mayor, ii) una distribución homogénea de sulfuros de manganeso que no son mayor de 2  $\mu\text{m}$  en cuanto a dimensión principal, distribuidos uniformemente en dicha matriz, y iii) una dispersión uniforme de carburos finos, esferoidales que no son mayores de 4  $\mu\text{m}$  en cuanto a la dimensión principal, distribuidos uniformemente en dicha matriz.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un artículo estirado, de pequeño diámetro, tal como un alambre, barra o fleje, que tiene una maquinabilidad que es superior a los materiales conocidos. En la primera etapa del método de la presente invención, se funde una aleación de acero que tiene la siguiente composición en porcentaje en peso en un horno de fundición:

C	0,88-1,00
Mn	0,20-0,80
Si	0,50 máx.
P	0,050 máx.
S	0,010-0,100
Cr	0,15-0,90
Ni	0,10-0,50
Mo	0,25 máx.
Cu	0,08-0,23
V	0,025-0,15
N	0,060 máx.
O	0,040 máx.
Fe e impurezas	Resto

El método comprende las etapas adicionales de atomización de la aleación de acero con un gas inerte para formar un polvo de acero pre-aleado y consolidación del polvo de acero hasta sustancialmente densidad completa para formar una estructura compacta de polvo. La estructura compacta de polvo se trabaja en caliente para formar un artículo intermedio estirado. El método también incluye el tratamiento térmico del artículo intermedio llevando a cabo las siguientes etapas: a) calentar el artículo intermedio a una primera temperatura 40  $^{\circ}\text{C}$  por debajo a 25  $^{\circ}\text{C}$  por encima de la temperatura  $A_{cm}$  de la aleación, durante aproximadamente 45-90 minutos por cada 2,54 cm (pulgada) de espesor del artículo intermedio; b) enfriar el artículo intermedio desde la primera temperatura a una tasa suficiente para transformar la aleación en una microestructura de temperaturas más baja seleccionada entre martensita, bainita superior, bainita inferior y combinaciones de las mismas en dicho artículo intermedio; c) calentar el artículo intermedio a una segunda temperatura de menos de 150  $^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura  $A_1$  de aleación hasta la temperatura  $A_1$ , durante un tiempo suficiente para precipitar una pluralidad de carburos finos en el material de la matriz de la aleación; d) enfriar el artículo intermedio recalentado al aire a partir de la segunda temperatura hasta temperatura ambiente; e) calentar el artículo intermedio a una tercera temperatura de 10-50  $^{\circ}\text{C}$  por encima de la temperatura  $A_1$  de aleación, durante 1,5-6 horas por cada 2,54 cm (pulgada) de espesor; f) enfriar el artículo intermedio desde la tercera temperatura a una tasa de 5-80  $^{\circ}\text{C}/\text{hora}$  hasta una temperatura intermedia de 100-400  $^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura  $A_1$ ; y a continuación g) enfriar al aire el artículo intermedio desde la temperatura intermedia hasta temperatura ambiente. El artículo tratado de este modo se procesa posteriormente para reducir su área de corte transversal para proporcionar un artículo estirado que tiene un diámetro o corte transversal pequeño tal como un alambre, varilla, fleje o barra para el maquinado de piezas de precisión. El procesado posterior puede incluir el trefilado en frío y/o laminado en frío. Las etapas de trefilado en frío o laminado en frío se pueden lograr en una o más etapas para alcanzar las dimensiones finales.

De acuerdo con otra realización del proceso de acuerdo con la presente invención, se puede trabajar en caliente la estructura compacta de polvo, tal como por medio de laminado en caliente, para proporcionar un artículo estirado tal como alambre, varilla o banda que tenga dimensiones finales o cercanas a las finales. El artículo laminado en caliente se trata térmicamente a continuación como se describe en las etapas a) a g) anteriores.

En este caso y a lo largo de la presente solicitud, los siguientes términos se definen como se muestra a continuación. El término "porcentaje" y el símbolo "%" significan porcentaje en peso o porcentaje en masa a menos que se indique lo contrario. La bainita superior se define de acuerdo con su definición conocida como un agregado de ferrita y cementita que contiene elementos de ferrita con forma de listón sustancialmente paralelos. La bainita inferior se define de acuerdo con su definición conocida como un agregado de ferrita y cementita que tiene un aspecto circular. Ferrita y cementita son fases de acero conocidas. La temperatura  $A_{cm}$  se define de acuerdo con su definición conocida como la temperatura por debajo de la cual la cementita comienza a formarse en el acero durante el enfriamiento. La temperatura  $A_1$  se define de acuerdo con su definición conocida como la temperatura a la cual la fase de austenita del acero se transforma en un eutectoide que comprende perlita. La expresión "diámetro pequeño" hace referencia a una

forma de producto que tiene una sección de corte transversal y se define como un diámetro de no más de aproximadamente 1,725 pulgadas (43,81 mm). El término "fino" y la expresión "espesor pequeño" se definen como un espesor de no más de aproximadamente 3 mm.

### Breve descripción de los dibujos

5 El siguiente resumen y la siguiente descripción detallada se comprenderán mejor a la luz de los dibujos, en los que:

La Figura 1 es un diagrama de fase de aleación de Metal Licuado 098 descrito en la sección de Ejemplos de Trabajo de la presente solicitud;

La Figura 2 es una microfotografía de una muestra de alambre preparada a partir de Metal Licuado 098;

10 La Figura 3 es una microfotografía de una muestra de alambre preparada a partir de Metal Licuado 223 como se describe en la sección de Ejemplos de Trabajo de la presente memoria; y

La Figura 4 es una microfotografía de una muestra de alambre preparada a partir de Metal Licuado 560 como se describe en la sección de Ejemplos de Trabajo de la presente memoria.

### Descripción detallada de la invención

15 Para los fines de la presente solicitud los intervalos en porcentaje en peso elemental descritos anteriormente se equilibran para proporcionar una microestructura que comprende una matriz ferrítica que contiene carburos esferoidales, uniformemente distribuidos que proporcionan mejor maquinabilidad durante el corte a baja y alta velocidad del metal con respecto a otros materiales conocidos. Basándose en las propiedades deseadas se seleccionan los siguientes intervalos elementales para la composición de aleación de acuerdo con la presente invención.

20 Carbono es un estabilizador de austenita y un elemento que forma carburos con otros elementos presentes en la aleación de la presente invención. Debería estar presente un 0,88-1,00 % de carbono en la aleación para el aspecto amplio de la presente invención y preferentemente está presente un 0,92-0,98 % de carbono.

25 También manganeso es un estabilizador de austenita y puede provocar la modificación de la temperatura  $A_1$  de la aleación cuando se combina con otros elementos. El manganeso se combina con un azufre disponible para formar sulfuros de manganeso que son beneficiosos para una maquinabilidad excelente proporcionada por la presente aleación. Por estos motivos la aleación contiene un 0,20-0,80 % de manganeso.

Silicio es un estabilizador de ferrita y también puede estar presente en la presente aleación como residuo a partir de adiciones de desoxidante durante la fusión de la aleación. La aleación contiene hasta un 0,50 % y preferentemente contiene un 0,12-0,22 % de silicio.

30 El azufre se combina con manganeso para formar sulfuros de manganeso que se requieren para una buena maquinabilidad. Se procesa la aleación de un modo que tiene como resultado sulfuros finos y dispersados. Por estos motivos la aleación contiene un 0,010-0,100 % y preferentemente un 0,010-0,090 % de azufre.

35 Cromo es un intenso formador de carburos y también confiere cierta resistencia a la corrosión a la aleación. Se considera que cromo es necesario en la aleación de la presente invención para formar los carburos finos que proporcionan sitios que funcionan como núcleos para la precipitación y la proliferación de carburos sustancialmente esféricos en lugar de carburos con forma lamelar durante el proceso de formación de esferoides. Sin embargo, demasiado cromo provoca el aumento de la temperatura  $A_{cm}$ , lo cual conduce a la estabilización de los carburos principales grandes y bastos que resultan difíciles de disolver durante el tratamiento térmico. También, el cromo aumenta la aptitud de dureza del acero lo cual aumenta la probabilidad de fisuración cuando la aleación se trata térmicamente a continuación como se describe a continuación. A la vista de lo anterior, la aleación contiene un 0,15-0,90 % de cromo y preferentemente la aleación contiene un 0,30-0,60 % de cromo.

Níquel es un estabilizador de austenita y también beneficia la aptitud de dureza del acero sin elevar significativamente la temperatura  $A_{cm}$ . Por estos motivos, la aleación contiene un 0,10-0,50 % de níquel y preferentemente contiene un 0,10-0,25 % de níquel.

45 Una pequeña cantidad de molibdeno puede estar presente en la presente aleación como residuo a partir de los materiales de carga usados durante la fusión. Molibdeno también está presente como formador de carburos intenso y contribuye a la producción de carburos finos primarios como sustituto para al menos parte del vanadio. Por consiguiente, puede estar presente hasta un 0,25 % de molibdeno en la presente aleación por cualquiera de los

motivos anteriores.

También se usa cobre como estabilizador de austenita. El cobre se combina con azufre para formar sulfuros que son beneficiosos para la maquinabilidad proporcionada por la aleación. El cobre también puede proporcionar cierta resistencia a la corrosión en la aleación. Sin embargo, el uso de cobre se encuentra restringido a niveles que no tienen como resultado una fusión incipiente de la aleación durante el procesado y el tratamiento térmico. Por consiguiente, la aleación contiene un 0,08-0,23 % y preferentemente un 0,10-0,23 % de cobre.

Una pequeña cantidad de vanadio está presente en la aleación para contribuir en la producción de carburos primarios, de tipo MC y estables que contribuyen a la ruptura de la lámina de carburo para formar carburos más esféricos. Por estos motivos, la aleación de la presente invención contiene un 0,025-0,15 % de vanadio y preferentemente contiene un 0,035-0,060 % de vanadio.

El nitrógeno también puede estar presente en la aleación principalmente como resultado de la adsorción cuando se atomiza la aleación con gas de nitrógeno. Preferentemente, el nitrógeno se encuentra restringido a un máximo de un 0,060 % (600 ppm) en el polvo de aleación de acuerdo con la presente invención.

El resto de la aleación es hierro y las impurezas comunes encontradas en las aleaciones usadas con fines iguales o similares. En particular, se considera que fósforo es una impureza en la presente aleación y debería limitarse a no más de un 0,050 % y preferentemente no más de un 0,030 %. También se considera que oxígeno es una impureza en el polvo de aleación de la presente invención y está limitado preferentemente a no más de un 0,040 %.

El método de preparación del artículo de acero estirado de diámetro pequeño con buena maquinabilidad y estabilidad incluye las siguientes etapas de proceso. La aleación se funde en un horno de fusión preferentemente por medio de fusión a vacío. La aleación fundida se atomiza con un gas inerte para formar un polvo pre-aleado que tiene una composición en porcentaje en peso descrita con anterioridad. El gas inerte puede ser nitrógeno, argón o una combinación de los mismos. Preferentemente, el polvo metálico se produce por medio de atomización con gas de nitrógeno en una fusión de inducción y una unidad de atomización de gas. El polvo atomizado se tamiza preferentemente hasta un tamaño de malla metálica -100 y se puede mezclar con uno u otros metales licuados que tienen esencialmente la misma composición de aleación para producir un polvo metálico mezclado. El polvo de aleación se rellena por vibración en un frasco de acero de bajo contenido en carbono. El frasco de bajo contenido en carbono se desgasifica en caliente a vacío y se sella. La desgasificación en caliente se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 4.891.080. El frasco sellado se somete posteriormente a presión isostática en caliente (HIP) preferentemente a aproximadamente 1121 C y 15 ksi durante un tiempo suficiente para densificar por completo el polvo metálico. Se prefiere argón como fluido de presurización. Tras HIP, el polvo metálico denso completo se lamina en caliente a partir de una temperatura de aproximadamente 1149 C para generar una forma intermedia estirada tal como un tocho que incluye el polvo metálico consolidado y un revestimiento que consiste en la aleación de acero de bajo contenido en carbono del frasco.

La forma intermedia estirada se trata térmicamente usando un proceso de tres etapas que incluye una o más operaciones que comprenden condiciones de tiempo y temperatura seleccionadas para producir una microestructura general que contiene carburos finos, dispersados, y sometidos a formación de esferoides y sulfuros finos en una matriz de ferrita. En otra realización del proceso de la presente invención, el tocho u otra forma intermedia se trabaja en caliente, tal como por medio de laminado en caliente, para proporcionar una barra, alambre, varilla, fleje o banda que tiene dimensiones finales o casi finales y a continuación se proporciona un tratamiento térmico de tres etapas para proporcionar la microestructura deseada.

El tratamiento térmico usado en el método de acuerdo con la presente invención se describe de forma adicional como se muestra a continuación. En la primera etapa de calentamiento, el artículo intermedio se calienta a una temperatura de aproximadamente 40 °C por debajo de la temperatura  $A_{cm}$  de la aleación hasta 25 °C por encima de la temperatura  $A_{cm}$ . El límite de temperatura  $A_{cm}$  para la presente aleación se muestra por medio de la flecha superior de la Figura 1. Se calcula que la temperatura  $A_{cm}$  para una composición preferida de la aleación usada en la presente invención es de 860 C. Preferentemente, el artículo intermedio estirado se calienta a una temperatura de 20 °C por debajo de la temperatura  $A_{cm}$  de aleación hasta 5 °C por encima de  $A_{cm}$ . Se lleva a cabo la primera etapa de calentamiento durante 45 a 90 minutos por pulgada (2,54 cm) de diámetro o espesor. Los parámetros de tiempo y temperatura de la primera etapa de calentamiento están seleccionados para provocar la disolución de carburos primarios y laminares que se forma durante el trabajado en caliente y el enfriamiento del artículo intermedio consolidado. La primera etapa de calentamiento desarrolla una microestructura que comprende preferentemente un 100 % de austenita y es estable a la temperatura  $A_{cm}$  de la aleación.

La primera etapa de calentamiento se lleva a cabo por medio de enfriamiento rápido en un medio apropiado tal como un gas inerte o un agente de inactivación líquido (por ejemplo, inactivación de aceite) para provocar la transformación de la austenita estabilizada hasta una microestructura de bajo temperatura, tal como martensita, bainita inferior, bainita superior o una combinación de las mismas. La tasa de enfriamiento está seleccionada para que sea suficientemente

elevada con el fin de evitar la formación de perlita en la aleación, pero suficientemente baja para evitar la fisuración debido a que la aleación contiene carbono relativamente elevado y un número relativamente pequeño de elementos de aleación que benefician a la aptitud de dureza de la aleación. Por consiguiente, tras la primera etapa de calentamiento, el artículo intermedio se enfría a una tasa de aproximadamente 20-60 °C/s a partir de la temperatura  $A_{cm}$  hasta temperatura ambiente.

Un método alternativo para transformar la austenita en martensita, bainita inferior y/o bainita superior como microestructura intermedia incluye la transformación isotérmica de austenita a temperaturas por encima de la temperatura de comienzo de la transformación de martensita ( $M_s$ ) hasta lograr el estado completo, seguido de enfriamiento en un medio líquido o gas. Se calculó que la temperatura  $M_s$  para la química preferida de la aleación de acuerdo con la presente invención era de 140 C  $\pm$ 15 °C.

Se continua el tratamiento térmico con una segunda etapa de calentamiento en la cual se calienta el artículo estirado a una segunda temperatura de aproximadamente 150 °C por debajo de la temperatura  $A_1$  hasta la temperatura  $A_1$ . Preferentemente, se calienta el artículo estirado a una temperatura que está de aproximadamente 120 a 80 °C por debajo de la temperatura  $A_1$ . La temperatura  $A_1$  calculada para una química preferida de la presente aleación es de aproximadamente 720-730 C. El límite de temperatura  $A_1$  se define por medio de la flecha inferior mostrada en la Figura 1. Esta segunda etapa de calentamiento está diseñada para facilitar la precipitación de carburos finos y bien dispersados a lo largo de los listones de martensita o bainita y también a lo largo de los límites de grano.

En una etapa de calentamiento adicional, el artículo se calienta a una tercera temperatura que está de 10 a 50 °C por encima de la temperatura  $A_1$ , preferentemente a 15 a 35 °C por encima de  $A_1$  durante 90 a 360 minutos (1,5-6 h) por cada 2,54 cm (pulgada) de espesor y preferentemente durante 90 a 120 minutos (1,5-2 h) por cada 2,54 cm (pulgada) de espesor. Posteriormente, el artículo se enfría a una tasa de enfriamiento de 5 a 80 °C/h y preferentemente a una tasa de enfriamiento de 15 a 35 °C/h hasta una temperatura de 100 a 400 °C por debajo de la temperatura  $A_1$ . Posteriormente, el artículo se enfría al aire hasta temperatura ambiente.

Tras el tratamiento térmico, el artículo intermedio estirado puede experimentar uno o más ciclos de trefilado en frío, estando seguida cada etapa de reducción en frío por un atemperado con liberación de tensión, hasta obtener el diámetro deseado. El material trefilado en frío típicamente se proporciona como alambre con un diámetro de aproximadamente 1,75 mm, 3 mm, 4,5 mm o 6,5 mm. También se puede producir un alambre con diámetro más grande para proporcionar una barra terminada con diámetro pequeño de hasta 15 mm de diámetro. Como proceso alternativo, se puede laminar en frío el artículo intermedio estirado tras el tratamiento térmico para proporcionar un fleje.

**Ejemplos de trabajo**

Con el fin de demostrar la microestructura mejorada proporcionada en el artículo y por medio del método de acuerdo con la presente invención, se fundieron tres metales licuados experimentales y se atomizaron para producir polvo metálico prealeado. Las composiciones de porcentaje en peso de los metales licuados experimentales se muestran en la tabla siguiente.

Elemento	Metal Licuado 098	Metal Licuado 223	Metal Licuado 560
<b>C</b>	0,95	0,97	0,94
<b>Mn</b>	0,51	0,49	0,46
<b>Si</b>	0,18	0,2	0,18
<b>S</b>	0,06	0,06	0,053
<b>Cr</b>	0,51	0,43	<0,1
<b>Ni</b>	0,18	0,2	<0,1
<b>Cu</b>	0,22	0,21	<0,1

## ES 2 691 992 T3

<b>V</b>	0,058	0,058	
<b>N</b>	0,004	0,005	<0,02
<b>O</b>	0,023	0,014	

El resto de cada composición fue hierro e impurezas comunes, incluyendo <0,030 % de P.

5 Los metales licuados 098 y 223 tienen las composiciones en porcentaje en peso que realizan la aleación de acuerdo con la presente invención. El Metal Licuado 560 realiza la aleación descrita en el documento US 8.282.701 B2 y el documento US 8.795.584 B2. Se fundieron los metales licuados experimentales por medio de inducción de vacío y posteriormente se atomizaron con gas de nitrógeno para formar el polvo de metal pre-aleado. El polvo metálico procedente de cada metal licuado se tamizó hasta un tamaño de malla metálica -100 y posteriormente se introdujo en un frasco de acero de bajo contenido en carbono. Los frascos rellenos de polvo se desgasificaron en caliente a vacío y posteriormente se sellaron.

10 Los frascos rellenos con polvo se sometieron a presión isostática en caliente (HIP´d) a 1121 C a una presión de 15 ksi durante un tiempo suficiente para proporcionar estructuras compactas de polvo sustancial y completamente denso. Posteriormente, las estructuras compactas de polvo se laminaron en caliente para formar tochos que consisten en polvo metálico consolidado y un revestimiento formado a partir del frasco. Posteriormente, se laminaron en caliente los tochos hasta obtener una forma intermedia estirada y a continuación se enfriaron al aire hasta temperatura ambiente.

15 Las formas estiradas intermedias de los Metales Licuados 098 y 223 se trataron térmicamente como se muestra a continuación. Se sometieron las formas estiradas a austenización por medio de calentamiento a 850 C durante una hora y posteriormente se inactivaron en aceite. Tras la inactivación, Se atemperaron las formas intermedias estiradas por medio de calentamiento a 620 C durante 4 horas y posteriormente se enfriaron al aire. Se volvieron a someter las formas estiradas a austenización por medio de calentamiento a 750 °C durante 2 horas, se enfriaron en horno a 20 °C por hora hasta 580 C y a continuación se enfriaron al aire hasta temperatura ambiente. Tras el tratamiento térmico, se rasparon los Metales Licuados 098 y 223 para retirar el revestimiento de acero al carbono y posteriormente se trefilaron en frío hasta un diámetro final de 0,3208 pulgadas (0,8148 cm).

20 Se trató térmicamente la forma intermedia estirada de Metal Licuado 560 como se muestra a continuación. Se sometió la forma intermedia estirada a austenización por medio de calentamiento a 738 C durante 8 horas, se enfrió en horno a 10 °C/hora hasta 600 C, y posteriormente se enfrió al aire. Tras el enfriamiento, se raspó la forma estirada para retirar la capa de revestimiento de acero al carbono y a continuación se trefiló en frío hasta un diámetro final de 0,2055 pulgadas (0,5219 cm). Se volvió a someter el alambre a austenización por medio de calentamiento a 738 C durante 8 horas, se enfrió en horno desde la temperatura de austenización hasta 600 °C a 10 °C/hora, y se enfrió al aire hasta temperatura ambiente.

30 Se prepararon muestras de ensayo metalográficas longitudinales a partir del alambre producido para cada uno de los Metales Licuados 098, 223 y 560 y se micro-fotografiaron de acuerdo con ASTM A 892. Las Figuras 2, 3 y 4 muestran microfotografías representativas de los Metales Licuados 098, 223 y 560, respectivamente. Se evaluaron las microestructuras usando el procedimiento descrito en ASTM A 892. Basándose en las evaluaciones de las microestructuras de los Metales Licuados 098 y 223, se puntuaron como CS3, CN1 y LC1. La microestructura de Metal Licuado 560 se puntuó como CS5, CN2 y LC2. La puntuación de tamaño de carburo CS3 para los Metales Licuados 098 y 223 indica un tamaño de carburo más fino (más pequeño) que la puntuación CS5 para el Metal Licuado 560. La puntuación de red de carburo CN2 indica que los Metales Licuados 098 y 223 están sustancialmente libres de redes de carburo mientras que la puntuación CN3 del Metal Licuado 560 indica la presencia de al menos ciertas redes de carburo. Además, la puntuación de carburo laminar de LC1 indica que los Metales Licuados 098 y 223 están sustancialmente libres de carburos laminares, mientras que la puntuación de LC3 indica que el Metal Licuado 560 tiene significativamente más carburos laminares que los Metales Licuados 098 y 223.

45 Los términos y expresiones que se emplean en la presente memoria se usan como términos de descripción y no de limitación. No existe intención alguna en el uso de dichos términos y expresiones de excluir ningún equivalente de las características mostradas y descritas o de partes de las mismas. Se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro de la invención descrita y reivindicada en la presente memoria. Además, se contempla que las etapas del proceso descrito en la presente memoria pueden llevarse a cabo por más de una entidad. Por ejemplo, las etapas de fusión y atomización del polvo de aleación pueden llevarse a cabo por una primer entidad, la etapa de consolidación del polvo de aleación puede llevarse a cabo por medio de una segunda entidad, y las etapas de trabajado en caliente, el tratamiento térmico y trabajado en frío se pueden llevar a cabo por una o más entidades.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un artículo de acero estirado de diámetro pequeño que comprende las etapas de fundir una aleación de acero que tiene la siguiente composición en porcentaje en peso en un horno de fusión:

C	0,88-1,00
Mn	0,20-0,80
Si	0,50 máx.
P	0,050 máx.
S	0,010-0,100
Cr	0,15-0,90
Ni	0,10-0,50
Mo	0,25 máx.
Cu	0,08-0,23
V	0,025-0,15
N	0,060 máx.
O	0,040 máx.

- 5 siendo el resto hierro e impurezas comunes; atomizar la aleación de acero con un gas inerte para formar un polvo de acero pre-aleado; consolidar el polvo de acero hasta densidad sustancialmente completa para formar una estructura compacta de polvo; trabajar en caliente la estructura compacta de polvo para formar un artículo intermedio estirado; tratar térmicamente el artículo intermedio llevando a cabo las siguientes etapas:
- 10 a) calentar el artículo intermedio a una primera temperatura dentro del intervalo de 40 °C por debajo a 25 °C por encima de la temperatura  $A_{cm}$  de la aleación durante aproximadamente 45-90 minutos por cada 2,54 cm (pulgada) de espesor del artículo intermedio;
- 15 b) enfriar el artículo intermedio desde la primera temperatura a una tasa suficiente para transformar la aleación en una microestructura de temperaturas más baja seleccionada entre martensita, bainita superior, bainita inferior y combinaciones de las mismas en dicho artículo intermedio; entonces
- c) calentar el artículo intermedio a una segunda temperatura dentro del intervalo de 150 °C por debajo de la temperatura  $A_1$  de la aleación hasta la temperatura  $A_1$  durante un tiempo suficiente para precipitar una pluralidad de carburos finos en el material de matriz de la aleación;
- 20 d) enfriar el artículo intermedio recalentado a partir de una segunda temperatura;
- e) calentar el artículo intermedio a una tercera temperatura de 10-50 °C por encima de la temperatura  $A_1$  de aleación, durante 1,5-6 horas por cada 2,54 cm (pulgada) de espesor;
- f) enfriar el artículo intermedio desde la tercera temperatura a una tasa de 5-80 °C/hora hasta una temperatura intermedia de 100-400 °C por debajo de la temperatura  $A_1$ ; y posteriormente
- g) enfriar al aire el artículo intermedio desde la temperatura intermedia hasta temperatura ambiente.
- 25 2. El método de la reivindicación 1 que comprende la etapa de trefilado en frío del artículo intermedio estirado tras dicha etapa de tratamiento térmico para reducir el área de corte transversal de dicho artículo intermedio estirado para proporcionar un artículo estirado que tiene un corte transversal pequeño para el maquinado de piezas de precisión.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de trabajado en caliente comprende el laminado en caliente del artículo intermedio para reducir el área de corte transversal del artículo intermedio antes de dicha etapa de tratamiento
- 30 térmico.
4. El método de la reivindicación 1, en el que en la etapa de atomización de la aleación de acero, el gas inerte está seleccionado entre gas de argón, gas de nitrógeno o una combinación de los mismos.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de consolidación del polvo de acero comprende el prensado isostático en caliente del polvo de acero.
- 35 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa a) la primera temperatura está de 20 °C por debajo a 5 °C por encima de la temperatura  $A_{cm}$  de la aleación.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa c) la segunda temperatura está 120-80 °C por debajo de la temperatura  $A_1$ .
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que en la etapa f) el artículo intermedio se enfría a



## ES 2 691 992 T3

una tasa de 15-35 °C/hora.

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la aleación de acero tiene la siguiente composición, en porcentaje en peso:

C	0,92-0,98
Mn	0,20-0,80
Si	0,12-0,22
P	0,030 máx.
S	0,010-0,090
Cr	0,30-0,60
Ni	0,10-0,25
Mo	0,25 máx.
Cu	0,10-0,23
V	0,035-0,060
N	0,060 máx.
O	0,040 máx.

y el resto es hierro e impurezas comunes.

5 10. Un artículo de acero estirado de diámetro pequeño, que comprende un polvo de metal prealeado y completamente consolidado a partir de una aleación de acero que tiene la siguiente composición en porcentaje en peso:

C	0,88-1,00
Mn	0,20-0,80
Si	0,50 máx.
P	0,050 máx.
S	0,010-0,100
Cr	0,15-0,90
Ni	0,10-0,50
Mo	0,25 máx.
Cu	0,08-0,23
V	0,025-0,15
N	0,060 máx.
O	0,040 máx.

siendo el resto hierro e impurezas comunes;

en el que el polvo de metal consolidado tiene una microestructura que comprende:

- 10 a) una matriz ferrítica que tiene una distribución sustancialmente uniforme de granos finos caracterizada por un número de tamaño de grano de al menos 8 como se determina de acuerdo con la Norma ASTM Especificación E 112;
- b) una pluralidad de carburos distribuidos uniformemente por toda la matriz ferrítica, siendo dichos carburos sustancialmente esferoidales y no mayores de 4 µm de dimensión principal; y
- 15 c) una pluralidad de sulfuros distribuidos uniformemente por toda la matriz ferrítica, presentando dichos sulfuros una dimensión principal no mayor de 2 µm.

11. El artículo de acero de la reivindicación 10, en el que el artículo comprende un alambre que tiene un diámetro de hasta 15 mm.

12. El artículo de acero de la reivindicación 10 u 11, en el que el artículo comprende un alambre que tiene un diámetro de hasta 6,5 mm.

20 13. El artículo de acero de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el artículo comprende un alambre que tiene un diámetro de al menos 1,75 mm.

14. El artículo de acero de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 en el que la aleación de acero tiene la siguiente composición en porcentaje en peso:

## ES 2 691 992 T3

C	0,92-0,98
Mn	0,20-0,80
Si	0,12-0,22
P	0,030 máx.
S	0,010-0,090
Cr	0,30-0,60
Ni	0,10-0,25
Mo	0,25 máx.
Cu	0,10-0,23
V	0,035-0,060
N	0,060 máx.
O	0,040 máx.

y el resto es hierro e impurezas comunes.

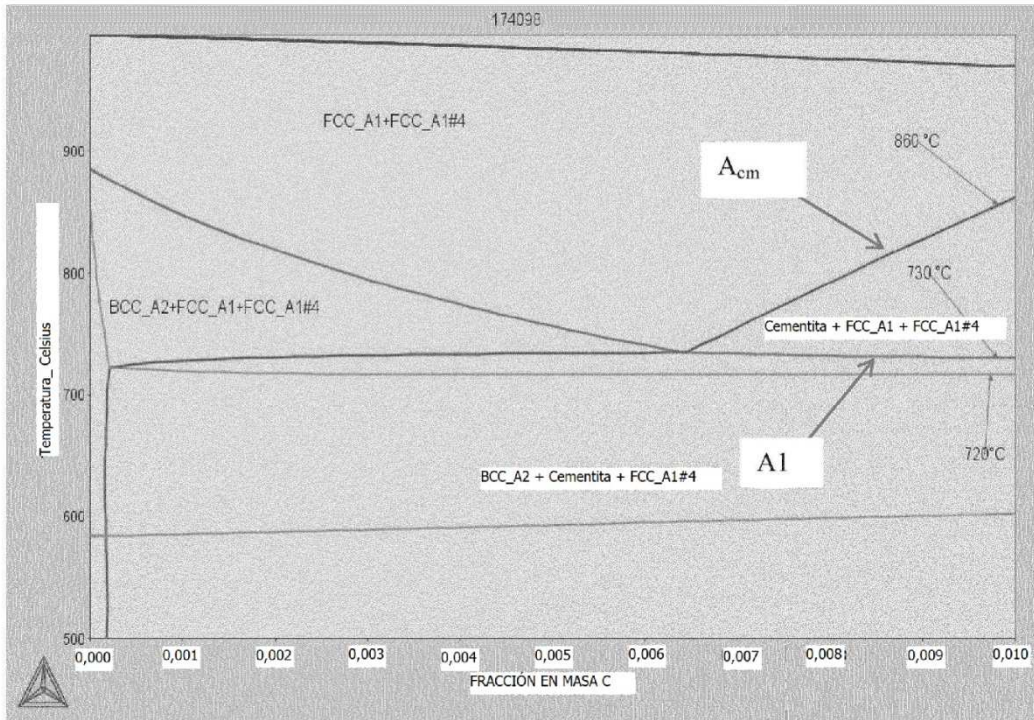


FIG. 1

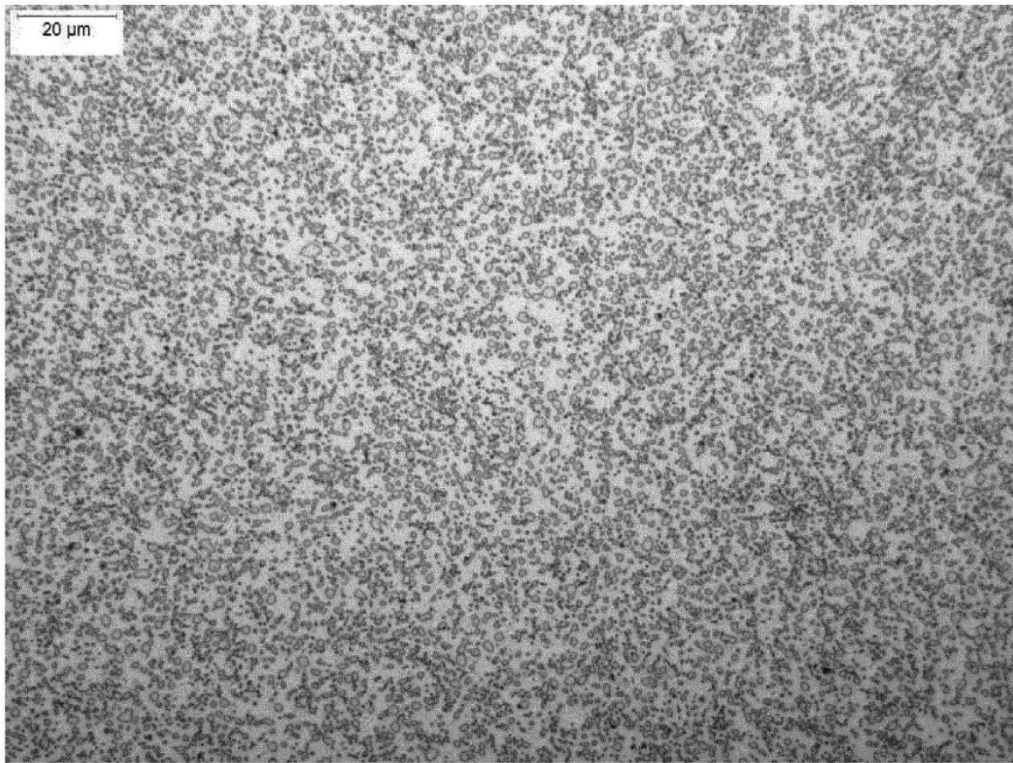
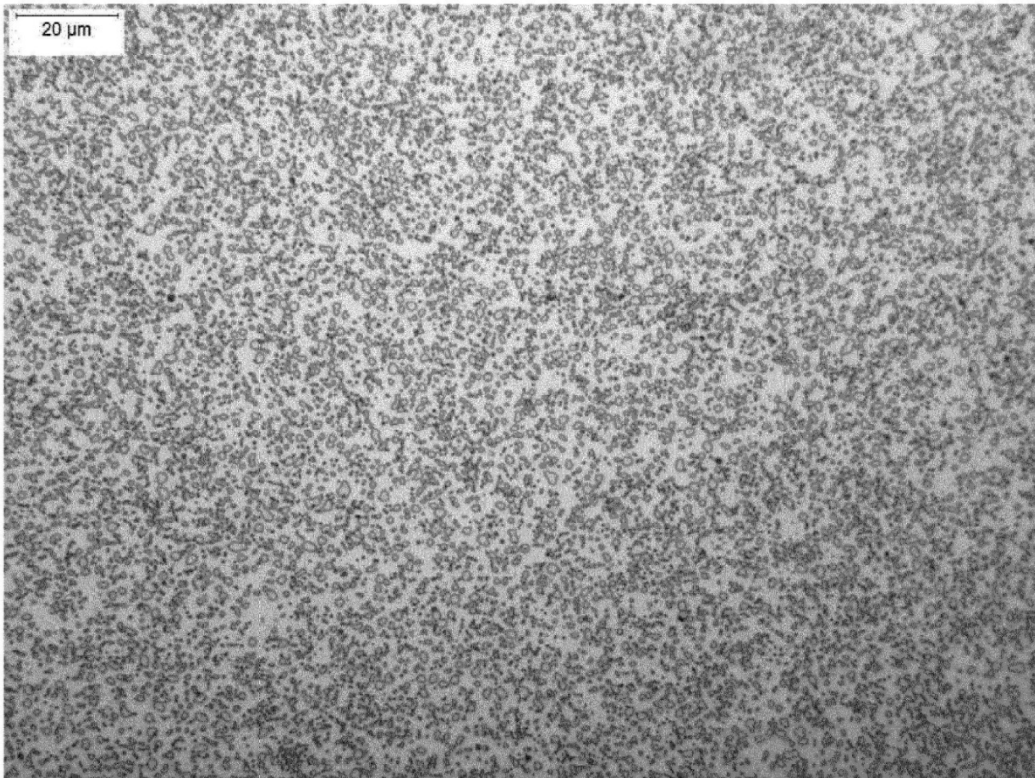


FIG. 2



**FIG. 3**

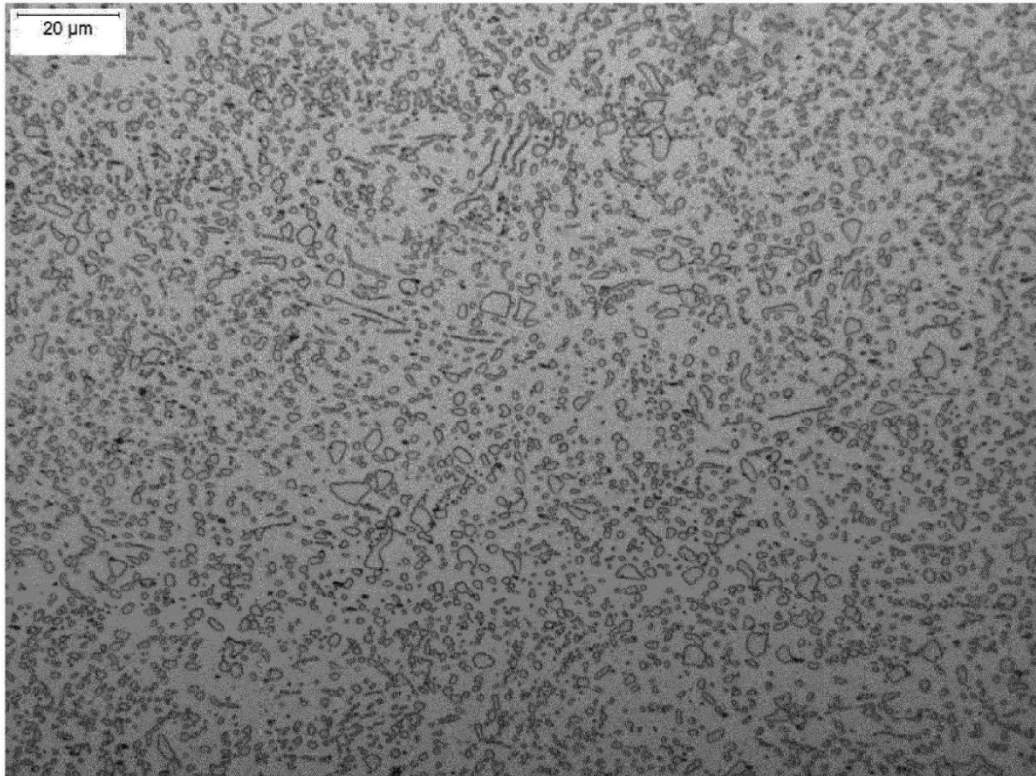


FIG. 4