

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 016**

51 Int. Cl.:

<b>C22C 38/00</b>	(2006.01) <b>C23C 8/14</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/44</b>	(2006.01) <b>C21D 1/18</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/42</b>	(2006.01) <b>F16B 35/00</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/34</b>	(2006.01) <b>C21D 8/00</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/46</b>	(2006.01) <b>C21D 8/06</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/50</b>	(2006.01) <b>F16B 33/00</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)	
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)	
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)	
<b>C21D 9/00</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2012 PCT/JP2012/080440**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13105344**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2012 E 12864751 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 2803742**

54 Título: **Perno y método de fabricación de perno**

30 Prioridad:

**11.01.2012 JP 2012003606**

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

**05.06.2020**

73 Titular/es:

**KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (100.0%)  
2-4, Wakinohama-Kaigandori 2-chome, Chuo-ku,  
Kobe-shi  
Hyogo 651-8585, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUMOTO, YOSUKE;  
INADA, ATSUSHI y  
CHIBA, MASAMICHI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 765 016 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**

Perno y método de fabricación de perno

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a pernos para su uso normalmente en automóviles y diversos tipos de maquinaria industrial y a métodos para la fabricación de pernos. Específicamente, la presente invención se refiere a un perno de alta resistencia que tiene una alta resistencia y que sigue presentando una excelente resistencia a la fragilización por hidrógeno y a un método para fabricar el perno.

**Técnica antecedente**

La fractura retardada tiene lugar en los materiales de hierro y acero tras un lapso de tiempo determinado a partir de la aplicación de esfuerzo en los materiales. Es posible que se enreden de manera complicada diferentes causas para causar una fractura retardada. Esto impide la identificación de las causas. En general, sin embargo, un punto de vista común es que las fracturas retardadas están relacionadas con el fenómeno de la fragilización por hidrógeno. Independientemente, hasta la fecha, se reconocen como factores que influyen en el fenómeno de fragilización por hidrógeno la temperatura de revenido, la microestructura, la dureza del material, el tamaño de grano y los elementos de aleación. Sin embargo, no se ha establecido ningún proceso para prevenir la fragilización por hidrógeno y se han propuesto diversos procesos o técnicas simplemente como métodos de prueba y error en las circunstancias actuales.

En la literatura de patente (PTL) 1 a 3 se pueden encontrar ejemplos de técnicas para mejorar la resistencia a la fragilización por hidrógeno de un perno como técnica para adaptar elementos de aleación. En la PTL 1 a 3 se divulga que la adaptación de elementos de aleación proporciona un perno de alta resistencia que tiene una alta resistencia y que sigue presentando una excelente resistencia a la fractura retardada. PTL 4 menciona que un acero aleado puede tener una mejor resistencia a la fragilización por hidrógeno por templado del acero aleado, revenido del acero aleado tras el templado para permitir que precipiten compuestos de aleación finos en un gran número y permitir que los precipitados atrapen hidrógeno (hidrógeno difusible) que se desplaza en el acero.

Un acero fabricado a través de la técnica de adición de grandes cantidades de elementos de aleación, como en la PLT 1 a 4, presenta una excelente resistencia a la fragilización por hidrógeno (resistencia a la fractura retardada) en un entorno a un nivel de hidrógeno relativamente bajo. El acero, sin embargo, pasa a ser susceptible de fractura retardada por el contrario en un entorno a un nivel de hidrógeno tan alto como para consumir todos los sitios de atrapamiento de hidrógeno y en un entorno que implique una corrosión de acero severa. Esto se debe a que el hidrógeno una vez atrapado por las partículas del carburo que actúan como sitios de atrapamiento es liberado desde los sitios de atrapamiento cuando cambia la temperatura del entorno y/o varía el esfuerzo del acero. En ciertos entornos por tanto, se libera el hidrógeno desde los sitios de atrapamiento en circunstancias de aumento del contenido en hidrógeno difusible en el acero.

El documento JP 2002 097543 A divulga un acero que tiene una resistencia adecuada y una tenacidad superior.

**Lista de citas**

45

**Literatura de patente**

PTL 1: Publicación de solicitud de patente no examinada japonesa (JP-A) No. S60(1985)-114551  
 PTL 2: JP-A No. H02(1990)-267243  
 PTL 3: JP-A No. H03(1991)-243745  
 PTL 4: Patente japonesa No. 4031068

50

**Sumario de la invención****55 Problema técnico**

La presente invención se ha realizado en tales circunstancias y un objeto de la misma es proporcionar un perno y un método para fabricar el perno, donde el perno tiene una alta resistencia y sigue presentando una excelente resistencia a la fragilización por hidrógeno. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un perno y un método de fabricación del perno, donde el perno presenta una excelente resistencia de fragilización por hidrógeno incluso en un entorno a un alto nivel de hidrógeno o un entorno que implique una corrosión de acero severa.

60

**Solución del problema**

65 La presente invención se define en las reivindicaciones.

**Efectos ventajosos de la invención**

La presente invención, en una realización, adapta un acero para que tenga una composición química apropiada y se fabrique un perno a partir del acero en condiciones apropiadas. Esto permite que las fronteras del grano austenítico, que podrían actuar como origen de fractura retardada, tengan una resistencia más alta y reduce los sitios de atrapamiento de oxígeno, tales como carburos. La presente invención, en una realización, puede proporcionar por tanto un perno de alta resistencia que presenta una excelente resistencia de fragilización por hidrógeno, no solamente en un entorno a un nivel de hidrógeno relativamente bajo, sino también en un entorno a un nivel de hidrógeno tan alto como para consumir todos los sitios de atrapamiento de oxígeno.

Además, la presente invención forma, en una realización, una capa de óxido de hierro densa sobre una superficie del perno fabricado en dichas condiciones apropiadamente ajustadas, donde la capa de óxido de hierro resiste el desplazamiento de hidrógeno (entrada de hidrógeno). El perno resultante puede presentar una excelente resistencia de fragilización por hidrógeno en un entorno corrosivo severo.

El acero para su uso en el perno de acuerdo con una realización de la presente invención es excelente en cuanto a la ductilidad en caliente y la trabajabilidad en frío (forjabilidad en frío tipificado por la capacidad de recalado del perno), a partir del cual se puede fabricar el perno con una buena productividad.

**Breve descripción de los dibujos**

[Fig. 1] La Fig. 1 es un gráfico en el que se ilustra cómo varía el nivel de resistencia a la fragilización por hidrógeno (resultado de la evaluación de la resistencia a la fragilización por hidrógeno) dependiendo del valor G.

[Fig. 2] La Figs. 2 representa fotografías de las fronteras de grano austenítico de un acero de acuerdo con una realización de la presente invención y un acero como ejemplo comparativo (acero comparativo).

[Fig. 3] La Fig. 3 es un diagrama esquemático en el que se ilustra la forma de una muestra de ensayo utilizada en la medición de la resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno corrosivo.

**Descripción de las realizaciones**

Los autores de la presente invención han realizado investigaciones sobre el fenómeno de fragilización por hidrógeno, que constituye una de las causas del fenómeno de fractura retardada de los pernos de alta resistencia. Examinaron de nuevo cómo afecta el contenido de los elementos de aleación y las microestructuras de acero en el fenómeno de fragilización por acero, en particular, cómo afectan los carbonitruros que actúan como sitios de atrapamiento de hidrógeno en el fenómeno, donde se cree que los sitios de atrapamiento de hidrógeno de carbonitruro son eficaces para hacer que no se pueda dañar con el hidrógeno. Como resultado, han observado lo siguiente. Los sitios de atrapamiento de hidrógeno de carbonitruro seguramente fijan de manera ventajosa y hacen que el hidrógeno difusible sea inocuo, donde se cree que el hidrógeno difusible es la principal causa de la fragilización por hidrógeno. Sin embargo, el hidrógeno fijado en los sitios de atrapamiento de hidrógeno se libera fácilmente desde los sitios de atrapamiento debido al cambio de la temperatura del acero y/o las variaciones de esfuerzo que se carguen y actúa como hidrógeno difusible para causar fragilización por hidrógeno, tal como se ha mencionado. Además, los autores de la presente invención verificaron que el hidrógeno liberado de un sitio de atrapamiento de hidrógeno puede fijarse y volverse a hacer inocuo de nuevo mediante otro sitio de atrapamiento de hidrógeno, donde el otro sitio de atrapamiento de hidrógeno está presente en la proximidad del sitio de atrapamiento de hidrógeno inicial; pero el hidrógeno liberado deja de quedar fijo de nuevo y causa fácilmente la fragilización por hidrógeno en un entorno en el que el nivel de hidrógeno es tan alto como para causar que los sitios de atrapamiento de hidrógeno en el acero se saturen.

Sobre la base de estos hallazgos, los autores de la presente invención han realizado un exhaustivo estudio sobre técnicas que permitan que un acero tenga una mejor resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno en el que el nivel de hidrógeno es tan alto que causa que los sitios de atrapamiento de hidrógeno en el acero se saturen. Como resultado, han observado que un aumento de la resistencia de las fronteras de grano austenítico (en adelante, se hace referencia a ellas simplemente como "fronteras de grano") es sobre todo eficaz en el entorno donde las fronteras de grano austenítico actúan como origen de fragilización por hidrógeno. Para aumentar la resistencia de las fronteras de grano austenítico, en las tecnologías habituales se ha empleado una técnica de realización de revenido a una alta temperatura para escindir las partículas de carburo formadas en las fronteras de grano. Los autores de la presente invención, sin embargo, han observado que es eficaz reducir al mínimo la precipitación de partículas de carbono en las fronteras de grano austenítico; y que es sobre todo eficaz para la minimización realizar el revenido en un intervalo de temperatura relativamente bajo en templado-revenido tras el moldeo del perno (conformación del perno).

En general, el revenido, si se lleva a cabo a una temperatura inferior a 400 °C, podría causar que el perno resultante tuviera una baja relación (límite de elasticidad) entre el límite elástico y la resistencia a la tracción, que se una difícilmente con una alta tensión axial y que tenga propiedades de relajación inferiores. Para prevenir esto, los

autores de la presente invención asumieron que la temperatura de revenido fuera 400 °C o más alta y realizaron investigaciones en una composición química de acero tal como para resistir la precipitación de carburos, como cementita, en las fronteras de grano austenítico, incluso cuando se realizara el revenido a una temperatura de 400 °C o superior.

5 Los autores de la presente invención han observado por lo tanto que la adición de Si en un contenido de 1,0 % o más permite que precipiten los carburos a una temperatura más alta. Esto se debe probablemente a que el Si presente rodeando el carbono de soluto en el acero tras el templado inhibe que el carbono se difunda o se desplace durante el revenido y por lo tanto impide la precipitación de los carburos. La realización de la presente invención, tal como se ha expuesto, permite que el acero contenga Si en un contenido predeterminado o más y por tanto permite que precipiten los carburos a una temperatura más alta. El revenido, en este caso, se lleva a cabo a una temperatura de 400 °C o superior para conseguir un alto límite de elasticidad y a una temperatura igual o inferior a la temperatura T (temperatura de revenido) para suprimir la precipitación de carburo en las fronteras de grano austenítico y mejorar la resistencia a la fragilización por hidrógeno, donde la temperatura T se especifica según la Expresión (2) y se determina según el contenido de Si en el acero.

En particular, la supresión de la precipitación de carburo estabiliza los carburos de transición, como  $\epsilon$ -carburo y  $\eta$ -carburo, donde los carburos de transición también retardan ventajosamente la difusión de hidrógeno (desplazamiento de hidrógeno) en el acero. El perno de acuerdo con una realización de la presente invención tiene de forma característica un coeficiente de difusión de hidrógeno aparente bajo de  $9,5 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s o menos, tal como se determina según el ensayo de permeación de hidrógeno. El coeficiente de difusión de hidrógeno bajo y la baja acumulación de hidrógeno en las fronteras de grano austenítico también puede contribuir probablemente a una mejor resistencia a la fragilización por hidrógeno.

La precipitación de carburo en las fronteras de grano austenítico se reduce al mínimo en la realización de la presente invención, tal como se ha descrito. Específicamente, se adapta un valor G- dado como:  $(L/L_0) \times 100$  para satisfacer las condiciones especificadas por la Expresión (1), donde el valor G indica el porcentaje de partículas de carburo formadas en las fronteras de grano austenítico en el vástago del perno, donde la Expresión (1) se proporciona como sigue:

$$(L/L_0) \times 100 \leq 60 \quad (1)$$

donde:

L representa la longitud total de las partículas de carburo formadas en las fronteras de grano austenítico y que tienen un espesor de 50 nm o más; y  
L<sub>0</sub> representa la longitud de las fronteras de grano austenítico.

Específicamente, el perno de acuerdo con la realización de la presente invención no incluye ni carburos esféricos ni carburos de tipo película en las fronteras de grano austenítico o incluye, si es el caso, partículas de carburo esféricas y de tipo película en una cantidad de 60 % o menos con respecto a la longitud de las fronteras de grano. Las partículas de carburo, incluso cuando están presentes en las fronteras de grano, pueden tratarse como insignificantes cuando tienen un espesor de 50 nm o menos, ya que dichas partículas de carburo finas afectan menos adversamente a la resistencia a la fragilidad por hidrogeno. El término "espesor" se refiere en el presente documento a una dimensión (longitud) de la partícula de carburo vertical a las fronteras de grano. El valor G es preferentemente 45 % o menos y más preferentemente 35 % o menos. Cuanto menor es la cantidad de las partículas de carburo formadas en las fronteras de grano austenítico, mejor. El valor G por tanto no es crítico en su límite inferior, pero es generalmente aproximadamente 5 % o más.

El perno de acuerdo con la realización de la presente invención tiene un número del tamaño de grano austenítico de 9,0 o más en el vástago del perno. Dichos granos austeníticos refinados favorecen que el perno tenga una mejor tenacidad y, por lo tanto, que presente una mejor resistencia a la fragilización por hidrógeno y un límite de elasticidad más alto. El número del tamaño de grano austenítico es preferentemente 9,5 o más y más preferentemente 10,0 o más. Cuanto mayor es el número del tamaño de grano austenítico, mejor. Por tanto, el número del tamaño de grano austenítico no es crítico en su límite superior, sino que generalmente es 15 o menos.

Los autores de la presente invención han observado además que el tipo y el espesor de la capa de óxido en la capa superficial de perno puede controlarse preferentemente para proporcionar una mejor resistencia a la fragilización por hidrogeno en un entorno corrosivo severo, donde la capa de óxido se forma en un proceso de templado-revenido en la fabricación de perno. Esto se debe a que el tipo y el espesor de la capa de óxido afectan significativamente a las propiedades de desplazamiento de hidrógeno (entrada) en el acero. Específicamente, los autores de la presente invención han observado que la capa de óxido de hierro que contiene Si y Cu y que tiene un espesor de 2,0 a 100 nm, cuando está presente como capa de óxido en la superficie del perno actúa como una densa capa que presenta una excelente resistencia a la corrosión y suprime de manera muy eficaz el desplazamiento de hidrógeno desde el acero.

A continuación, se ilustrará la capa de óxido de hierro que se emplee en la realización de la presente invención (en adelante se hace referencia a ella también como “capa de óxido de hierro” simplemente). La capa de óxido de hierro contiene Si y Cu e incluye principalmente, por ejemplo,  $(\text{Fe},\text{Si})_3\text{O}_4$  y  $(\text{Fe},\text{Cr})_3\text{O}_4$ . Cu puede estar presente probablemente solo en la capa de óxido de hierro. La capa de óxido de hierro contiene Si y Cu, en un contenido tal que los espectros asignados a Si y Cu pueden distinguirse claramente de los componentes de ruido en un análisis con un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDX) a una tensión de aceleración de 20 kV.

La capa de óxido de hierro es densa y presenta actividad de suspensión del desplazamiento de hidrógeno. Para presentar la actividad suficientemente, la capa de óxido tiene un espesor preferentemente de 2,0 nm o más, más preferentemente 5 nm o más y aún más preferentemente 10 nm o más. La capa de óxido de hierro densa es muy fina y puede tener un espesor de 100 nm o menos por lo que respecta a su límite superior.

A continuación, se ilustra la composición química del acero para su uso en el perno (perno) de acuerdo con la realización de la presente invención.

C en un contenido de 0,30 % a 0,50 %

El elemento carbono (C) es necesario para permitir que el acero tenga una resistencia a la tracción en determinado nivel. El contenido en C en la presente invención puede especificarse como 0,30 % o más para asegurar una alta resistencia (en particular, una resistencia a la tracción de 1400 MPa o más). El contenido en C es preferentemente 0,35 % o más y más preferentemente 0,39 % o más. En cambio, si el carbono está presente en un contenido excesivamente alto puede hacer que el acero (perno) tenga una tenacidad inferior, que sea susceptible de precipitación de carburo en las fronteras de grano austenítico y que tenga una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior debido a la reducción de la resistencia en la frontera del grano. Dicho exceso de carbono puede hacer también que el acero sea inferior en la trabajabilidad en frío (forjabilidad en frío, en particular la capacidad de recalcado del perno). Además, el exceso de carbono puede hacer que el acero tenga una resistencia a la corrosión inferior en un entorno corrosivo. Para prevenirlo, se puede especificar el contenido en C para que sea 0,50 % o menos y es preferentemente 0,48 % o menos y más preferentemente 0,45 % o menos.

Si en un contenido de 1,0 % a 2,5 %

El elemento silicio (Si) actúa como desoxidante en la fabricación de lingotes y es necesario como elemento de soluto para reforzar el acero. El elemento es también importante en la presente invención por las siguientes razones. Específicamente, el elemento suprime la precipitación de carburo en las fronteras de grano austenítico y contribuye a una resistencia más alta de las fronteras de grano. Además, el elemento estabiliza los carburos de transición y favorece que el acero tenga un coeficiente de difusión de hidrógeno más bajo, tal como se ha descrito. Para presentar las actividades, se puede especificar que el contenido en Si sea 1,0 % o más y es preferentemente 1,2 % o más y más preferentemente 1,5 % o más. En cambio, si Si está presente en un contenido excesivamente alto, puede hacer que el acero tenga una trabajabilidad en frío inferior y puede suponer que la oxidación de la frontera del grano durante el templado haga que el acero tenga una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Para prevenirlo, se puede especificar el contenido en Si para que sea 2,5 % o menos y es preferentemente 2,3 % o menos y más preferentemente 2,0 % o menos.

Mn en un contenido de 0,1 % a 1,5 %

El elemento manganeso (Mn) favorece que el acero tenga una mejor capacidad de endurecimiento y contribuye de manera importante a una mayor resistencia del acero. Mn forma fácilmente compuestos con azufre y cuando se añade en un contenido predeterminado o más tiene la actividad de suprimir la formación de FeS que pueda precipitar en las fronteras del grano para disminuir la resistencia de la frontera del grano. Para presentar estas actividades de forma eficaz, se puede especificar el contenido de Mn para que sea 0,1 % o más. El contenido de Mn es preferentemente 0,13 % o más y más preferentemente 0,15 % o más. En cambio, si Mn está contenido en un contenido excesivamente alto, puede favorecer la segregación de MnS en las fronteras de grano y, por tanto, puede reducir la resistencia de la frontera del grano para hacer que el acero tenga una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Para prevenirlo, se puede especificar el contenido en Mn para que sea 1,5 % o menos y es preferentemente 1,0 % o menos y más preferentemente 0,5 % o menos.

P en un contenido de 0,001 % a 0,015 %

El elemento fósforo (P) se segrega en las fronteras del grano, de modo que reduce la resistencia de la frontera del grano y hace que el acero tenga una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Para prevenirlo, el contenido en P se puede especificar para que sea 0,015 % o menos y es preferentemente 0,010 % o menos y más preferentemente 0,008 % o menos. Preferentemente, se reduce al mínimo la cantidad de fósforo, pero es tolerable un contenido remanente del fósforo en un contenido de aproximadamente 0,001 %. Esto es porque la completa eliminación del fósforo a 0 % supone un mayor coste en la producción del acero y es difícil.

S en un contenido de 0,001 % a 0,015 %

5 El elemento azufre (S) forma un sulfuro (MnS). Si el azufre está contenido en un contenido excesivamente alto, puede formar partículas de MnS gruesas y las partículas de MnS gruesas pueden actuar como regiones de concentración del esfuerzo y causar que el acero tenga una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Para prevenirlo, se puede especificar el contenido en S para que sea 0,015 % o menos y es preferentemente 0,010 % o menos y más preferentemente 0,005 % o menos. Al igual que con el fósforo, preferentemente se reduce al mínimo la cantidad de azufre, pero es tolerable un azufre remanente en el contenido de aproximadamente 0,001 %, ya que una eliminación completa del azufre a 0 % supone un aumento de los costes de producción del acero y resulta difícil.

10 Cr en un contenido de 0,15 % a 2,4 %

15 El elemento cromo (Cr) actúa como núcleo para la formación de partículas de carburo esféricas en esferoizado, de modo que promueve el ablandamiento y de forma importante contribuye a una mejor forjabilidad en frío (en particular, capacidad de recalcado del perno). El elemento favorece también que el acero tenga una mejor resistencia a la corrosión en un entorno corrosivo. Para permitir estas actividades eficazmente, se debe especificar el contenido en Cr para que sea 0,15 % o más y es preferentemente 0,5 % o más y más preferentemente 0,8 % o más. En cambio, si el Cr está presente en un contenido excesivamente alto, puede causar la formación de partículas de carbonitruro gruesas y puede hacer que el acero tenga una tenacidad inferior y, como resultado, una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Para prevenirlo, se debe especificar el contenido en Cr para que sea 2,4 % o menos y es preferentemente 1,5 % o menos, más preferentemente 1,3 % o menos y aún más preferentemente 1,2 % o menos.

Al en un contenido de 0,010 % a 0,10 %

25 El elemento aluminio (Al) actúa como desoxidante en fabricación de lingotes, se combina con nitrógeno en el acero para formar AlN, suprimiendo así el crecimiento del grano y, como consecuencia, favorece que el acero tenga una mejor resistencia a la fragilización por hidrógeno debido al refinamiento del grano. Para presentar estas actividades, se debe especificar el contenido en Al para que sea 0,010 % o más y es más preferentemente 0,015 % o más. En cambio, si Al está presente en un contenido excesivamente alto, puede formar inclusiones de óxido como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que actúan como puntos de concentración del esfuerzo y pueden hacer que el acero tenga una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. En este caso, se pueden formar partículas de AlN gruesas para impedir el refinamiento del grano y esto puede hacer que el acero tenga una tenacidad insuficiente y una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Para prevenirlo, se puede especificar el contenido en Al para que sea 0,10 % o menos y es preferentemente 0,07 % o menos y más preferentemente 0,05 % o menos.

35 N en un contenido de 0,001 % a 0,10 %

40 El elemento nitrógeno (N) forma nitruros, contribuyendo así al refinamiento del grano y favorece que el acero tenga una mejor resistencia a la fragilización por hidrógeno. Para presentar estas actividades, se debe especificar el contenido en N para que sea 0,001 % o más, más preferentemente 0,002 % o más y aún más preferentemente 0,004 % o más. En cambio, si el nitrógeno está presente en un contenido excesivamente alto, se puede disolver como soluto en el acero en una cantidad mayor y puede causar que el acero tenga una trabajabilidad en frío y una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Para prevenirlo, se puede especificar el contenido en N para que sea 0,015 % o menos y es preferentemente 0,007 % o menos y más preferentemente 0,006 % o menos.

45 Cu en un contenido de 0,1 % a 0,50 % y Ni en un contenido de 0,1 % a 1,0 %; donde [Ni]/[Cu] ≥ 0,5

50 El elemento cobre (Cu) favorece de forma eficaz que el acero tenga una resistencia en el revenido segura a una baja temperatura donde tiene lugar la precipitación de carburo de transición. El elemento favorece también que el acero tenga una mejor resistencia a la corrosión en un entorno corrosivo. Para que presente las actividades de forma eficaz, se puede especificar el contenido en Cu para que sea 0,1 % o más y es preferentemente 0,15 % o más y más preferentemente 0,20 % o más. En cambio, si Cu está presente en un contenido excesivamente alto, puede presentar actividades saturadas y puede hacer que el acero presente una ductilidad en caliente inferior y que se produzca en una menor productividad. Dicho exceso de Cu puede hacer también que el acero sea inferior en la trabajabilidad en frío, la tenacidad y la resistencia a la fragilización por hidrógeno. Además, el exceso de Cu puede hacer que el acero presente una mayor dureza tras el trabajado del perno y puede suponer una vida más corta de una herramienta. Para prevenirlo, se puede especificar el contenido en Cu para que sea 0,50 % o menos y es preferentemente 0,4 % o menos y más preferentemente 0,3 % o menos.

60 El elemento níquel (Ni) favorece eficazmente que el acero tenga cierta resistencia de forma segura durante el revenido a una temperatura baja a la que precipitan carburos de transición, como Cu. El elemento favorece que el acero tenga una mejor tenacidad y compensa activamente las disminuciones de la ductilidad en caliente debido a un aumento del contenido en Cu. Además, el elemento puede favorecer que el acero tenga una mejor resistencia a la corrosión en un entorno corrosivo. Para presentar las actividades de forma eficaz, se puede especificar el contenido en Ni para que sea 0,1 % o más y es preferentemente 0,30 % o más y más preferentemente 0,35 % o más. En cambio, si está presente Ni en un contenido excesivamente alto, puede presentar actividades saturadas y puede

## ES 2 765 016 T3

suponer a un mayor coste de producción. Para evitarlo, se puede especificar el contenido en Ni para que sea 1,0 % o menos y es preferentemente 0,6 % o menos y más preferentemente 0,45 % o menos.

5 El contenido en Cu y Ni entra dentro de los intervalos que se han especificado, en los que la relación  $[Ni]/[Cu]$  es 0,5 o más ( $[Ni]/[Cu] \geq 0,5$ ), donde  $[Ni]$  y  $[Cu]$  son contenidos (en porcentaje en masa) de Ni y Cu, respectivamente en el acero. Cuando está presente Ni en un contenido a un nivel predeterminado o más con respecto al contenido en Cu, puede compensar los descensos de la ductilidad en caliente como debidos a un aumento del contenido en Cu. La relación  $[Ni]/[Cu]$  es preferentemente 1,0 o más y más preferentemente 1,5 o más.

10 Ti en un contenido de 0,05 % a 0,2 % y V en un contenido de 0 % a 0,2 %; donde  $[Ti]+[V]$  es 0,085 % a 0,30 %

15 Los elementos titanio (Ti) y vanadio (V) forman ambas partículas de carburo finas, contribuyendo así a un refinamiento del grano y favorecen que el acero tenga una mejor tenacidad. Para presentar las actividades de forma eficaz, el contenido en Ti puede especificarse para que sea 0,05 % o más y es preferentemente 0,060 % o más y más preferentemente 0,065 % o más. El contenido en V es preferentemente 0,1 % o más y más preferentemente 0,14 % o más. En cambio, cuando están presentes en exceso Ti y V pueden formar ambas partículas de carbonitruro gruesas y pueden hacer que el acero sea inferior en cuanto a la forjabilidad en frío (en particular el recalcado del perno). Ti y V, cuando están presentes en exceso, pueden aumentar los sitios de atrapamiento de hidrógeno y por lo tanto pueden aumentar el contenido en hidrógeno del acero. Esto puede hacer que el acero sea susceptible a la fragilización por hidrógeno cuando se libera el hidrógeno desde los sitios de atrapamiento debido normalmente a los cambios de temperatura o las variaciones de esfuerzo. Para impedirlo, se puede especificar el contenido en Ti y V en este caso para que sea 0,2 % o menos cada uno de ellos por lo que respecta al límite superior. El contenido en Ti es preferentemente 0,15 % o menos y más preferentemente 0,1 % o menos. El contenido en V es preferentemente 0,18 % o menos y más preferentemente 0,17 % o menos. El contenido total ( $[Ti]+[V]$ ) de Ti y V se especifica en la presente invención para que sea 0,085 % o más, para que presente una actividad de refinamiento del grano de Ti y V eficazmente. El contenido total es preferentemente 0,1 % o más y más preferentemente 0,2 % o más. En cambio, el contenido total ( $[Ti]+[V]$ ) de Ti y V se puede especificar para que sea 0,30 % o menos de modo que se reduzca la actividad de Ti y V como sitios de atrapamiento de hidrógeno. El contenido total es preferentemente 0,26 % o menos y más preferentemente 0,24 % o menos. Entre Ti y V, Ti está contenido esencialmente en el acero de acuerdo con la realización de la presente invención, ya que Ti tiene una actividad de refinamiento de grano mayor que la de V.

35 El acero para el uso en el perno (perno) de acuerdo con la realización de la presente invención tiene una composición química básica, tal como se ha mencionado, incluyendo el resto sustancialmente hierro. Se acepta de forma natural, sin embargo, que el acero contenga impurezas inevitables derivadas de materias primas, materiales de la instalación y las instalaciones de producción. El acero para su uso en el perno de acuerdo con la realización de la presente invención puede incluir además Mo, tal como se indica a continuación, según la necesidad.

40 Mo en un contenido de 0,1 % o menos

45 El elemento molibdeno (Mo) contribuye a una mejor capacidad de endurecimiento y favorece de forma eficaz que el acero tenga una mayor resistencia. El elemento también suprime de forma eficaz la oxidación de la frontera del grano y es eficaz en acero que tiene un alto contenido en Si, como en la realización de la presente invención. Para que presente estas actividades eficazmente, el contenido en Mo es preferentemente 0,01 % o más y más preferentemente 0,03 % o más. En cambio, si Mo está presente en un contenido excesivamente alto, puede hacer que aumente el coste del acero y el coste de producción del perno. Para evitarlo, el contenido en Mo es preferentemente 0,1 % o menos, más preferentemente 0,08 % o menos y aún más preferentemente 0,07 % o menos.

50 El perno de acuerdo con la realización de la presente invención puede prepararse normalmente haciendo que el acero que tiene una composición química según una técnica de fabricación de lingotes habitual; someter al acero (trabajo) a vertido, laminado en caliente y trefilado; someter el trabajo a un tratamiento de reblandecimiento como esferoidizado; desincrustación y acabado-trefilado del trabajo; moldeado del trabajo en un perno normalmente por recalcado en frío o forjado en frío; y templado y revenido el perno. El acero que tiene la composición química puede proporcionar un perno que tiene una alta resistencia y una excelente resistencia a la fragilización por hidrógeno. Para proporcionar un perno que tengan una excelente resistencia a la fragilización por hidrógeno incluso aunque que tenga una alta resistencia, es importante fabricar el perno según las condiciones de control apropiadas para el laminado en caliente el tratamiento de templado-revenido dentro de la serie de etapas. En una realización preferente, se controlan también las condiciones de templado. A continuación, se ilustra el acero para su uso en el perno y el método de fabricación de un perno.

65 Para reducir la cantidad de partículas de carburo formadas en las fronteras del grano austenítico, se deberán disolver suficientemente las partículas de carburo tras el templado. Para este fin, las partículas de carburo de la microestructura inicial deberán precipitar uniformemente. Dicha microestructura inicial es generalmente una microestructura esferoizada. Para permitir que las partículas de carburo se dispersen uniformemente en la microestructura esferoizada, es importante hacer precipitar apropiadamente los carburos, normalmente de Cr, Ti y V

que actúan como núcleos de las partículas de carburo esferoidizadas controlando apropiadamente la temperatura de calentamiento antes del laminado en caliente (temperatura de recalentamiento en forma de tochos) y las condiciones de laminado en caliente; así como aumentar el número de puntos de triplete en las fronteras de grano austenítico, es decir, se refinan los granos austeníticos, donde los puntos triples son cada uno un punto en el que están en contacto entre sí tres granos austeníticos.

Inicialmente, la temperatura de calentamiento antes del laminado en caliente (temperatura de recalentamiento en tochos) se puede especificar para que sea 1050 °C o superior para disolver elementos como Cr, Ti y V en la región austenítica. Si se lleva a cabo el calentamiento a una temperatura excesivamente baja, puede fallar a la hora de contribuir a una disolución suficiente de elementos como Cr, Ti y V en la austenita y esto puede impedir la precipitación de las partículas de carburo finas durante el laminado en caliente y puede hacer que el esferoidizado en la etapa corriente abajo sea insuficiente y haga que el perno tenga una trabajabilidad en frío inferior. Se lleva a cabo el calentamiento a una temperatura preferentemente de 1100 °C o superior y más preferentemente 1150 °C o superior. El límite superior de la temperatura puede ser aproximadamente 1300 °C desde el punto de vista de los costes de producción.

A continuación, se puede llevar a cabo el laminado en caliente a una temperatura de laminado de acabado baja para el refinamiento del grano austenítico. El laminado de acabado a dicha baja temperatura permite que la tensión permanezca en el acero y por tanto, permite que se dispersen más uniformemente las partículas de carburo esferoidizadas. El límite superior de la temperatura de laminado de acabado puede especificarse para que sea 1000 °C desde los puntos de vista. Si se lleva a cabo el laminado de acabado a una temperatura superior a 1000 °C puede hacer que los granos austeníticos sean más gruesos, que fallen a la hora de permitir que permanezca la tensión y hacer que las partículas de carburo esferoidizadas se dispersen de forma irregular. La temperatura de laminado de acabado es preferentemente 950 °C o inferior y más preferentemente 900 °C o inferior. Sin embargo, si se lleva a cabo el laminado de acabado a una temperatura excesivamente baja, puede causar un aumento de la carga de laminado y defectos superficiales, siendo por tanto poco práctico. El límite inferior de la temperatura de laminado de acabado es 700 °C. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "temperatura de laminado de acabado" se refiere a una temperatura promedio de la superficie del trabajo antes de un paso de laminado final o antes de los rodillos de reducción, donde la temperatura se puede medir con un termómetro de radiación.

A continuación, se ilustran las condiciones del tratamiento de templado-revenido (tratamiento de refinamiento térmico en el orden de etapa por etapa. Inicialmente, se lleva a cabo el calentamiento en el templado a una temperatura de 860 °C a 930 °C. Cuando se lleva a cabo el calentamiento en el templado a una temperatura excesiva puede causar una disolución insuficiente de las partículas de carburo formadas en el laminado en caliente y/o el tratamiento de reblandecimiento y esto puede hacer que el perno tenga una baja resistencia. Además, el calentamiento puede hacer que permanezcan las partículas de carburo gruesas en las fronteras del grano austenítico. En este caso, las partículas de carburo gruesas actúan como origen de la fragilización por hidrógeno y hacen que el perno tenga una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. La temperatura de calentamiento es más preferentemente 880 °C o superior y aún más preferentemente 890 °C o superior. En cambio, si se lleva a cabo el calentamiento en el templado a una temperatura excesivamente alta, puede hacer que los granos sean más gruesos y hacer que el perno tenga una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. La temperatura de calentamiento es más preferentemente 920 °C o inferior y aún más preferentemente, 910 °C o inferior.

Si bien sin limitaciones, el tratamiento de templado se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera normal (aire) desde el punto de vista de los costes de producción.

En una realización preferente, se forma una densa capa de óxido de hierro en una capa superficial del vástago del perno en el proceso de revenido mencionado para permitir que el perno tenga una mejor resistencia a la corrosión. Para la realización, es importante que la capa de óxido de hierro no esté presente el vástago del perno antes del revenido, o, incluso si está presente, que tenga un espesor de 100 nm o menos. Esto es porque si está presente una capa de óxido de hierro que tiene un espesor superior a 100 nm antes del revenido, puede impedir la formación de la capa de óxido densa en el revenido. La formación de la capa de óxido de hierro durante el templado puede suprimirse normalmente llevando a cabo el templado en una atmósfera tal que no se forme una capa de óxido de hierro no densa, es decir, en una atmósfera de gas inerte que tenga un menor contenido en oxígeno.

Se puede formar una capa de óxido no densa cuando se lleva a cabo el templado en la atmósfera (en el aire). En este caso, la capa de óxido no densa formada se elimina preferentemente. La capa de óxido no densa se puede eliminar a través de cualquier procedimiento sin limitación, como por ejemplo lavado con ácido o eliminación mecánica. El calentamiento se puede llevar a cabo a través de cualquier procedimiento como calentamiento, en un horno eléctrico o un horno de gas habitual, o calentamiento de radiofrecuencia.

El revenido se lleva a cabo a una temperatura de 400 °C a T °C o inferior, donde la temperatura T se especifica mediante la Expresión (2) del siguiente modo:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 68,2 \ln [\text{Si}] + 480 \quad (2)$$

donde Ln representa un logaritmo natural; y [Si] representa un contenido (en porcentaje en masa) de Si en el acero.

5 La temperatura de precipitación de las partículas de carburo en el revenido varía dependiendo del contenido en Si en el acero y se expresa mediante  $(68,2\text{Ln}[\text{Si}]+480)$  °C. Si se lleva a cabo el revenido a una temperatura superior a T °C, puede hacer que precipiten las partículas de carburo en las fronteras del grano, hacer que se reduzca la resistencia de la frontera del grano y hacer así que el perno tenga una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Para prevenirlo, se lleva a cabo el revenido a una temperatura de  $(68,2 \text{ Ln } [\text{Si}] + 480)$  °C o inferior. La temperatura de revenido es preferentemente  $(T-20)$  °C o inferior, es decir  $(68,2 \text{ Ln } [\text{Si}] + 460)$  °C o inferior y más  
10 preferentemente  $(T-40)$  °C o inferior, es decir,  $(68,2 \text{ Ln } [\text{Si}]+440)$  °C o inferior. En cambio, si se lleva a cabo el revenido a una temperatura excesivamente baja, puede hacer que el perno tenga un bajo límite de elasticidad y el perno puede fallar a la hora de unirse a una alta tensión axial, tal como se ha descrito. Para evitarlo, se lleva a cabo el tratamiento de revenido a una temperatura de 400 °C o superior, preferentemente 420 °C o superior y más preferentemente 425 °C o superior.

15 Asimismo, si bien sin limitación, el tratamiento de revenido se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera normal (aire normal) desde el punto de vista de los costes de producción. Sin embargo, cuando se ha de formar una capa de óxido de hierro densa para una mejor resistencia a la corrosión, preferentemente se lleva a cabo el revenido en una atmósfera de gas inerte que tiene un contenido en oxígeno de 10 ppm (en volumen) o menos. Si se lleva a cabo el revenido en una atmósfera que tiene un contenido en oxígeno superior a 10 ppm, puede causar la formación de una capa de óxido no densa. Como ejemplo de gas inerte que se puede utilizar en este caso se puede citar nitrógeno (N<sub>2</sub>) y gas argón. El calentamiento se puede llevar a cabo a través de cualquier procedimiento sin limitación, como calentamiento, en un horno electro o un horno de gas habitual, o por calentamiento de radiofrecuencia.

20 Otras condiciones para el templado-revenido pueden ajustarse apropiadamente considerando el intervalo de temperatura y se pueden seleccionar dentro de los intervalos del siguiente modo:

25 Condiciones de templado

30 Tiempo de retención tras el calentamiento: 5 minutos o más (más preferentemente 15 minutos o más), 60 minutos o menos (más preferentemente 30 minutos o menos).  
Condiciones de enfriamiento: enfriamiento con aceite o enfriamiento con agua.

35 Condiciones de revenido:

Tiempo de retención tras el calentamiento: 10 minutos o más (más preferentemente 20 minutos o más), 90 minutos o menos (más preferentemente 45 minutos o menos)  
40 Condiciones de enfriamiento: enfriamiento con aceite o enfriamiento con agua

El perno de acuerdo con una realización de la presente invención tiene una alta resistencia por lo que respecta a la resistencia a la tracción de 1400 MPa o más y presenta una excelente resistencia a la fragilización por hidrógeno incluso aunque tenga dicha alta resistencia.

## 45 Ejemplos

La presente invención quedará ilustrada con mayor detalle haciendo referencia a varios ejemplos a continuación. Debe advertirse, sin embargo, que no se pretende en absoluto limitar el alcance de la invención con dichos ejemplos; que es posible introducir varios cambios y modificaciones sin por ello desviarse del espíritu y alcance de la invención, tal como se ha descrito y se describirá y que todos ellos deben considerarse como dentro del alcance de la invención.

Ejemplo experimental 1

55 Se examinó la resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno de carga catódica en el Ejemplo experimental 1, cuyos resultados se describirán a continuación.

Se prepararon aceros con las composiciones químicas que se dan en la Tabla 1 (siendo el resto hierro y las impurezas inevitables), a través de una técnica de fabricación de lingotes habitual. Se vertieron los aceros, se laminaron en caliente en las condiciones indicadas en las Tablas 2 y 3 y se produjeron aceros que tenían cada uno un diámetro de 14 mm. Se sometieron los aceros laminados secuencialmente a desincrustación, tratamiento de revestimiento, trefilado y esferoidizado y se sometieron además secuencialmente a desincrustación, tratamiento de revestimiento y trefilado de acabado. Los alambres de acero resultantes fueron sometidos a recalado en frío con el Part Former (NBP550 suministrado por Sakamura Machine Co., Ltd.) y se produjeron pernos de brida que tenían las dimensiones de M12 x 1,25 P y una longitud de 200 mm. Se evaluó la capacidad de recalado del perno (recalado en frío) de cada perno de brida en cuanto a si se habían producido o no grietas en la brida. En las Tablas 2 y 3, una  
60  
65

muestra con agrietamiento en la brida fue evaluada como una mala capacidad de recalado del perno indicado por "x" mientras que una muestra sin grietas en la brida fue evaluada como buena capacidad del recalado del perno y se indicó mediante o. Los pernos de brida fueron sometidos a templado-revenido en las condiciones indicadas en la Tabla 2 o 3. Otras condiciones de templado-revenido fueron las siguientes: tiempo de calentamiento del templado de 30 minutos; atmósfera de aire en el horno de templado; condiciones de enfriamiento del templado de enfriamiento con aceite (70 °C); tiempo de calentamiento de revenido de 45 minutos; atmósfera de aire en el horno de revenido y condiciones de templado del revenido de enfriamiento con aceite (25 °C).

[Tabla 1]

Número de acero	Composición química (en porcentaje en masa) siendo el resto hierro e impurezas inevitables															Ni/Cu	Ti+V
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al	N	Al	N		
A1	0,41	1,76	0,17	0,004	0,002	0,27	0,43	1,10	-	0,159	0,067	0,024	0,0044	1,59	0,226		
A2	0,38	1,75	0,16	0,012	0,007	0,21	0,51	1,07	-	0,167	0,066	0,020	0,0048	2,43	0,233		
A3	0,36	1,71	0,15	0,009	0,008	0,21	0,47	1,04	-	0,156	0,063	0,020	0,0045	2,24	0,219		
A4	0,47	1,75	0,18	0,002	0,006	0,27	0,49	1,14	-	0,159	0,073	0,017	0,0023	1,81	0,232		
A5	0,43	1,69	0,18	0,005	0,004	0,25	0,41	1,01	0,05	0,151	0,070	0,023	0,0042	1,64	0,221		
A6	0,47	1,98	0,76	0,006	0,003	0,17	0,29	0,19	-	0,144	0,080	0,021	0,0055	1,71	0,224		
A7	0,42	2,12	1,04	0,011	0,005	0,23	0,26	0,41	-	-	0,089	0,021	0,0055	1,13	0,089		
A8	0,33	1,12	0,15	0,010	0,010	0,13	0,25	0,75	0,07	0,175	0,058	0,025	0,0049	1,92	0,233		
A9	0,44	1,99	0,45	0,006	0,003	0,20	0,25	0,64	-	-	0,105	0,020	0,0041	1,25	0,105		
E1	0,35	0,19	0,66	0,010	0,009	0,01	0,03	1,04	0,17	0,009	0,006	0,026	0,0034	3,00	0,015		
E2	0,39	0,05	0,45	0,005	0,005	0,01	0,55	1,00	1,00	0,070	0,050	0,038	0,0051	55,00	0,120		
E3	0,27	1,78	0,16	0,002	0,006	0,29	0,47	1,12	-	0,157	0,072	0,019	0,0033	1,62	0,229		
E4	0,39	0,11	0,18	0,008	0,011	0,26	0,47	1,11	-	0,166	0,061	0,023	0,0030	1,81	0,227		
E5	0,38	1,75	0,04	0,005	0,013	0,24	0,39	1,12	-	0,168	0,070	0,022	0,0034	1,63	0,238		
E6	0,37	1,73	1,55	0,003	0,006	0,25	0,46	1,07	-	0,164	0,071	0,023	0,0045	1,84	0,235		
E7	0,32	1,73	0,15	0,003	0,006	0,03	0,46	1,09	-	0,162	0,072	0,026	0,0036	15,33	0,234		
E8	0,37	1,77	0,16	0,001	0,006	0,53	0,40	1,08	-	0,156	0,073	0,019	0,0030	0,85	0,229		
E9	0,38	1,76	0,15	0,001	0,006	0,40	0,12	1,10	-	0,166	0,075	0,022	0,0038	0,30	0,241		
E10	0,37	1,74	0,16	0,005	0,006	0,28	0,42	0,05	-	0,165	0,069	0,025	0,0038	1,50	0,234		
E11	0,37	1,75	0,15	0,002	0,006	0,29	0,45	2,46	-	0,157	0,072	0,024	0,0042	1,55	0,229		
E12	0,38	1,74	0,16	0,005	0,005	0,27	0,45	1,09	-	0,231	0,052	0,026	0,0045	1,67	0,283		
E13	0,38	1,75	0,17	0,006	0,006	0,26	0,44	1,12	-	0,165	0,185	0,021	0,0047	1,69	0,350		
E14	0,38	1,75	0,16	0,006	0,004	0,25	0,45	1,05	-	0,165	0,065	0,200	0,0055	1,80	0,230		
E15	0,38	1,74	0,17	0,005	0,006	0,27	0,46	1,11	-	0,166	0,067	0,004	0,0170	1,70	0,233		

## ES 2 765 016 T3

Se examinaron los pernos después del templado-revenido en cuanto a las mediciones del tamaño del grano austenítico del vástago, la resistencia a la tracción y el límite de elasticidad; observación de partículas de carburo formadas en las fronteras de grano austenítico; la medición del coeficiente de difusión de hidrógeno; y la evaluación de la resistencia a la fragilización por hidrógeno a través de los siguientes procedimientos.

5

### (1) Medición del tamaño del grano austenítico

Se cortó el vástago de un perno de muestra transversalmente, donde “transversalmente” se refiere a la sección transversal perpendicular al vástago. Se observó una región arbitraria de  $0,039 \text{ mm}^2$  de la sección en la posición (D/4) de un cuarto del diámetro del vástago D con un microscopio óptico a un aumento de 400 veces más y se midió el número del tamaño del grano de acuerdo con la norma industrial japonesa (JIS) G0551. Se llevaron a cabo las mediciones en cuatro campos de visión, se hizo un promedio de los valores medidos y se definió el promedio como el tamaño del grano austenítico.

### 15 (2) Medición de resistencia a la tracción y límite de elasticidad

Se determinó la resistencia a la tracción de perno de muestra llevando a cabo la prueba de tracción de acuerdo con JIS B1051. Se determinó el límite de elasticidad midiendo la tensión de rotura con un 0,2 % y dividiéndolo por la resistencia a la tracción.

20

### (3) Observación de partículas de carburo precipitadas en la frontera del grano austenítico.

Se sometieron a observación de las partículas de carburo formadas en las fronteras del grano austenítico muestras con una resistencia a la tracción de 1400 MPa o más y un límite de elasticidad de 0,90 o más, según se determinó a través de la prueba de tracción. Las Pruebas No. 15 y 19 en la Tabla 3 fueron muestras que tenían cada una una resistencia a la tracción de menos de 1400 MPa, pero se sometieron a observación de las partículas de carburo formadas en las fronteras de grano austenítico.

25

Se observaron las partículas de carburo formadas en las fronteras de grano austenítico del siguiente modo: Se cortó el vástago del perno transversalmente, a partir de lo cual se preparó una pieza de ensayo de película fina utilizando un instrumento de molienda de haz de iones focalizado (FIB: Focused Ion Beam Process FB-2000A distribuido por Hitachi, Ltd.). Se tomaron tres imágenes de las fronteras de grano austenítico por muestra con un microscopio de transmisión electrónico (JEMS-2100F distribuido por Hitachi, Ltd.) con un aumento de 150000. Se analizaron las imágenes para calcular la longitud y el espesor de las partículas de carburo formadas en las fronteras del grano, donde el espesor en este punto es una dimensión en una dirección perpendicular a la frontera del grano austenítico. Se dividió la longitud (L; longitud total) de las partículas de carburo formadas en las fronteras del grano austenítico y que tienen un espesor de 5 nm o más por la longitud (L0) de las fronteras de grano austenítico y se indicó en porcentaje. Esto fue definido como el porcentaje de partículas de carburo en las fronteras de grano austenítico (valor G). Los valores G obtenidos en las tres imágenes fueron promediados y se indican en las Tablas 2 y 3. En este punto L0 es la suma total de las longitudes de todas las fronteras de grano austenítico incluidas en una imagen; y L es la suma total de las longitudes de todas las “partículas de carburo formadas en las fronteras de grano austenítico y que tienen cada una de ellas un espesor de 50 nm o más”, incluida la imagen.

30

35

40

### 45 (4) Medición del coeficiente de difusión de hidrógeno

45

Se midió el coeficiente de difusión de hidrógeno cortando el vástago del perno transversalmente, puliendo mecánicamente la superficie de corte, puliendo electroquímicamente la superficie en una pieza en lámina fina que tenía un espesor de 0,1 mm y sometiendo la muestra a una prueba de permeación de hidrógeno electroquímica. Específicamente, se definieron ambos lados de la muestra en lámina como superficies de desprendimiento de hidrógeno/abstracción de hidrógeno y se evaluó la velocidad (cambio con el tiempo) para el átomo de hidrógeno formado por hidrólisis de una solución ácida para impregnar la muestra en lámina. Se detectó un flujo de hidrógeno impregnado según la medición de la corriente de oxidación de la superficie de abstracción de hidrógeno en una solución alcalina. Se llevó a cabo la prueba a temperatura ambiente. Se obtuvieron las curvas del proceso correspondientes desde el desprendimiento de hidrógeno a la permeación estacionaria (acumulación) y desde la terminación del desprendimiento de hidrógeno a la terminación de la permeación de hidrógeno (desintegración), tres veces. Se determinó el coeficiente de difusión llevando a cabo el ajuste de la curva de los resultados de la medición con respecto a la solución teórica de la ecuación de difusión. Se hizo el promedio de un total de seis resultados de la medición que incluyó tres resultados de la medición en la acumulación y la desintegración, respectivamente y se definió como coeficiente de difusión de hidrógeno. Las soluciones utilizadas en la prueba, las condiciones de electrolisis y el área de la prueba fueron los siguientes:

50

55

60

Solución de ensayo  
Detección de hidrógeno: 1 N-NaOH  
Desprendimiento de hidrógeno: 0,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 mol/L KSCN

65

## ES 2 765 016 T3

### Condiciones de electrolisis

Lado de detección de hidrógeno: 150 mV vs Ag/AgCl

Lado de desprendimiento de hidrógeno: Acumulación 5 mA/cm<sup>2</sup>, Desintegración 1 mA/cm<sup>2</sup>

Área de prueba: 0,18 cm<sup>2</sup>

5

(5) Evaluación de resistencia a la fragilización por hidrógeno.

10 Se evaluó la resistencia a la fragilización por hidrógeno del siguiente modo. Se formó una muesca en el vástago del perno por mecanizado para dar un factor de concentración de esfuerzo de 3. Se aplicó una carga constante de 1500 MPa con respecto al área superficial de la parte inferior de la muesca e, inmediatamente después, se llevó a cabo la carga catódica sobre la muesca. Se realizó la prueba a temperatura ambiente (25 °C) durante las tres primeras horas, pero se realizó a 50 °C durante las tres siguientes horas por calentamiento de la solución con un calentador.

15 Se continuó la prueba a continuación, al mismo tiempo que se repetía el ciclo a temperatura ambiente durante tres horas y a 50 °C durante tres horas. Se midió el período de tiempo hasta que se rompió la muestra y se evaluó como resultado. Se interrumpieron las pruebas a las 120 horas cuando la muestra dejó de romperse. Se dividió el período de tiempo (horas) para la rotura por 120 y esto se definió como el nivel de resistencia a la a fragilización por hidrógeno como resultado de ensayo. Se evaluó que una muestra tenía un nivel de resistencia a la fragilización por hidrógeno de 0,60 como una resistencia a la fragilización por hidrógeno excelente. Las condiciones de la solución de ensayo de la prueba fueron las siguientes:

20

Solución de ensayo: pH 3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 mol/l KSCN

Densidad de corriente de ensayo: 0,01 mA/cm<sup>2</sup>

25 En las Tablas 2 y 3 se indican los resultados.

Tabla 2]

No. ensayo	No. acero	Temp. de recalentamiento (°C)	Temp. de laminado de acabado (°C)	Temp. de templeado (°C)	Temp. (°C)	Temp. de revenido (°C)	Número de tamaño de grano austenítico	Valor G (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Limite elástico	Coef. de difusión de hidrógeno (cm <sup>2</sup> /s)	Nivel de resistencia a la fragilización por hidrógeno	Resultados		
													recalcado pemo	propiedades mecánicas	resistencia a la fragilización por hidrógeno
1	A1	1100	930	910	519	500	10,8	41,2	1423	0,96	8,03E-07	0,65	o	o	o
2	A1	1100	930	910	519	450	10,8	25,8	1547	0,94	3,84E-07	0,79	o	o	o
3	A1	1100	930	910	519	400	10,8	8,1	1754	0,93	3,71E-07	1,00	o	o	o
4	A2	1100	930	910	518	450	10,5	24,1	1522	0,94	7,18E-07	0,77	o	o	o
5	A2	1100	930	910	518	400	10,5	7,7	1730	0,94	3,14E-07	0,91	o	o	o
6	A3	1100	930	910	517	425	10,4	15,9	1641	0,93	4,43E-07	0,80	o	o	o
7	A4	1100	930	910	518	490	10,5	52,3	1438	0,94	9,41E-07	0,64	o	o	o
8	A5	1100	930	910	516	450	10,2	22,4	1598	0,96	5,59E-07	1,00	o	o	o
9	A6	1050	900	910	527	450	10,2	29,9	1583	0,94	7,31E-07	0,71	o	o	o
10	A7	1100	930	910	531	430	9,2	27,8	1556	0,92	8,21E-07	0,75	o	o	o
11	A8	1050	980	910	488	430	9,2	47,1	1415	0,90	8,51E-07	0,64	o	o	o
12	A9	1100	930	910	527	430	9,4	18,9	2043	0,93	5,59E-07	0,89	o	o	o

\* "AE-OB" se refiere a "Ax 10-B"

Tabla 3]

No. ensayo	No. acero	Temp. de recalentamiento (°C)	Temp. de laminado de acabado (°C)	Temp. de templado (°C)	Temp. (°C)	Temp. de revenido (°C)	Número de tamaño de grano austenítico	Valor G (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Límite elástico (MPa)	Coef. de difusión de hidrógeno (cm <sup>2</sup> /s)	Nivel de resistencia a la fragilización por hidrógeno	Resultados		
													recalcado por perno	propiedades mecánicas	resistencia a la fragilización por hidrógeno
13	A1	980	900	-	519	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X
14	A1	1100	930	910	519	350	10,4	-	1976	0,85	-	-	o	X	-
15	A1	1100	930	910	519	580	10,4	79,7	1325	0,97	1,36E-06	0,38	o	o	X
16	A5	1100	930	910	516	530	10,2	65,8	1421	0,97	1,02E-06	0,52	o	o	X
17	A7	1100	930	910	531	540	9,5	64,8	1431	0,96	1,21E-06	0,55	o	o	X
18	A9	1100	930	910	527	550	9,4	69,5	1538	0,97	1,21E-06	0,52	o	o	X
19	E1	1150	900	890	367	480	7,5	92,5	1211	0,94	-	-	o	X	X
20	E2	1200	900	910	276	580	10,0	78,9	1417	0,93	1,23E-06	0,35	o	o	X
21	E2	1200	900	910	276	400	10,0	61,4	1600	0,92	1,09E-06	0,55	o	o	X
22	E3	1100	930	910	519	400	10,5	-	1396	0,91	-	-	o	X	-
23	E4	1100	930	910	329	400	10,4	62,3	1557	0,90	2,10E-06	0,43	o	o	X
24	E5	1100	930	910	518	425	10,5	21,5	1662	0,91	4,97E-07	0,41	o	o	X
25	E6	1100	930	910	517	475	10,5	40,3	1531	0,92	7,75E-07	0,22	o	o	X
26	E7	1100	930	910	517	400	10,5	-	1383	0,91	-	-	o	X	-
27	E8	1100	950	-	519	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-
28	E9	1100	950	925	519	450	10,5	29,8	1610	0,93	6,20E-07	0,14	o	o	X
29	E10	1100	930	-	518	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-
30	E11	1100	930	925	518	500	10,5	49,2	1480	0,94	9,07E-07	0,39	o	o	X
31	E12	1100	930	-	518	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-
32	E13	1150	900	950	518	450	11,5	29,8	1564	0,93	6,20E-07	0,53	o	o	X
33	E14	1100	950	950	518	500	8,0	49,21	612	0,91	9,07E-07	0,41	o	o	X
34	E15	1100	950	-	518	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-

\* "AE-OB" se refiere a "Ax 10<sup>B</sup>"

## ES 2 765 016 T3

Las Tablas 1 a 3 indican lo siguiente. Los números a continuación, se refieren a “número de prueba”, dado en las Tabla 2 y 3. Específicamente, las muestras de No. 1 a 12 tuvieron apropiadamente composiciones químicas de acero controladas y se fabricaron en condiciones controladas apropiadamente. Las muestras tuvieron con éxito una alta resistencia de 1400 MPa o más y siguieron presentando una excelente resistencia a la fragilización por hidrógeno.

En contraste las muestras de No. 13 a 34 fueron inapropiadas al menos en uno entre la composición química de acero y las condiciones de fabricación, con lo cual tuvieron una resistencia insuficiente y/o una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior.

El No. 13 fue una muestra sometida a recalentamiento a una temperatura excesivamente baja y tuvo una capacidad de recalcado del perno escasa. Esto se debió a que permanecieron partículas de carbonitruro gruesas, normalmente Cr, Ti y V en el acero y causaron un esferoizado insuficiente en la etapa corriente abajo.

El No. 14 fue una muestra sometida a revenido a una temperatura inferior a 400 °C, con lo cual tuvo un límite de elasticidad bajo y falló en tener unas propiedades satisfactorias como perno.

Los No. 15 a 18 fueron muestras sometidas a revenido a una temperatura superior a la temperatura T y presentaron una escasa resistencia a la fragilización por hidrógeno. Esto se debió a que se formaron grandes cantidades de partículas de carburo en las fronteras del grano para degradar la resistencia de la frontera del grano.

Los No. 19 a 21 fueron muestras que contenían elementos añadidos, dos o más de los cuales no satisfacían las condiciones especificadas en la presente invención y no satisficieron todos los criterios en cuanto a la resistencia a la tracción, el límite de elasticidad y la resistencia a la fragilización por hidrógeno. El No. 19 fue una muestra en la que se utilizó acero SCM 435 según se prescribe en JIS, tuvo un contenido en Si insuficiente, y por tanto tuvo una temperatura T por debajo de 400 °C y no tuvieron un nivel satisfactorio ni en el límite de elasticidad ni en la resistencia a la fragilización por hidrógeno. El No. 19 fue sometido a revenido a 480 °C, pero tuvieron una resistencia a la tracción de menos de 1400 MPa.

Los No. 20 y 21 tuvieron un alto contenido en Mo y fueron capaces de asegurar ciertos niveles de resistencia a la tracción y límite de elasticidad debido a la actividad de endurecimiento de Mo, a pesar incluso de ser sometidos a revenido a una alta temperatura. Sin embargo, los No. 20 y 21 tuvieron un contenido insuficiente en Si, con lo cual tuvieron temperaturas T por debajo de 400 °C y no tuvieron niveles satisfactorios del límite de elasticidad y resistencia a la fragilización por hidrógeno. Los No. 20 y 21 fueron sometidos a revenido a 580 °C y 400 °C, respectivamente y cada uno tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior debido a las grandes cantidades de partículas de carburo formadas en las fronteras del grano austenítico.

El No. 22 fue una muestra que contenía carbono en un contenido excesivamente bajo y tuvo una resistencia a la tracción inferior a 1400 MPa incluso a pesar de ser sometida a revenido a 400 °C.

El No. 23 fue una muestra que contenía Si en un contenido excesivamente bajo, con lo cual tuvo una temperatura T inferior a 400 °C y no tuvo niveles satisfactorios tanto en la resistencia a la tracción como en la resistencia a la fragilización por hidrógeno. Se sometió la muestra a revenido a 400 °C, pero no tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno satisfactoria. Esto se debió a que se formó una gran cantidad de partículas de carburo en las fronteras del grano austenítico.

El No. 24 fue una muestra que contenía Mn en un contenido excesivamente bajo; mientras que el No. 25 es una muestra que contenía Mn en un contenido excesivamente alto. El No. 24 tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior, ya que se formó FeS en parte de las fronteras del grano y degradaron la resistencia de la frontera del grano. El No. 25 tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior, ya que MnS se segregó en las fronteras del grano, con lo cual degradó la resistencia de la frontera del grano.

El No. 26 fue una muestra que contenía Cu en un contenido excesivamente bajo; mientras que el No. 217 fue una muestra que contenía Cu en un contenido excesivamente alto. El No. 26 tuvo una resistencia a la tracción de menos de 1400 MPa incluso siendo sometido a revenido a 400 °C y no tuvo niveles satisfactorios tanto en la resistencia a la tracción como en el límite de elasticidad. El No. 27 presentó una capacidad de recalcado del perno inferior debido a una tenacidad inferior.

El No. 28 fue una muestra que tenía una relación Ni/Cu reducida y tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Esto se debe probablemente ya que se produjo la fragilidad en caliente durante el vertido continuo para causar micro-grietas y la permanencia de otros defectos en el acero.

El No. 29 fue una muestra que contenía Cr en un contenido excesivamente bajo; mientras que No. 30 fue una muestra que contenía Cr en un contenido excesivamente alto. El No. 29 presentó una capacidad de recalcado del perno inferior debido a que el esferoizado antes del recalcado del perno fue insuficiente. El No. 30 tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior debido a que se formaron partículas de carbonitruro gruesas tras

el revenido degradando la tenacidad.

El No. 31 fue una muestra que contenía V en un contenido excesivamente alto y falló en el recalado del perno. Esto se debió a que se formaron partículas de carbonitruro de vanadio gruesas degradando la capacidad de recalado del perno.

El No. 32 fue una muestra que contenía V y Ti en un contenido total excesivamente alto y tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Esto se debió probablemente a que se formaron grandes cantidades de sitios de atrapamiento de hidrógeno como resultado del revenido, se fijó el hidrógeno en una gran cantidad en los sitios de atrapamiento y se liberó el hidrógeno atrapado con los cambios de temperatura durante la prueba.

El No. 33 fue una muestra que contenía Al en un contenido excesivamente alto y tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior. Esto se debió a que se formaron partículas de AlN gruesas que hicieron que los granos fueran más gruesos durante el templado causando así que la muestra tuviera una tenacidad inferior.

El No. 34 fue una muestra que contenía N en un contenido excesivamente alto y presentaron una capacidad de recalado del perno inferior. Esto se debió a que se disolvió una mayor cantidad de nitrógeno como soluto en el acero.

La Fig. 1 es un gráfico en el que se ilustra cómo varía el nivel de resistencia a la fragilización por hidrógeno (resultado de la evaluación de la resistencia a la fragilización por hidrógeno) dependiendo del valor G. Se traza el gráfico sobre la base de los resultados obtenidos en el Ejemplo experimental 1. La Fig. 1 demuestra que el nivel de resistencia a la fragilización por hidrógeno (resultado de evaluación de resistencia de fragilización por hidrógeno) está correlacionada con el valor G; el nivel de resistencia a la fragilización por hidrógeno aumenta al disminuir el valor G; y el valor G es preferentemente 60 o menos, de manera que proporciona un nivel de resistencia a la fragilización por hidrógeno de 0,60 o más.

La Fig. 2 representa fotografías de fronteras de grano austenítico de la prueba No. 1 y la prueba No. 20, respectivamente. Las comparaciones entre las fotografías de la prueba No. 1 y la prueba No. 20 demuestran que se formó una mayor cantidad de partículas de carburo en las fronteras del grano en la prueba No. 20 que en la prueba No. 1.

#### Ejemplo experimental 2

Se examinó la resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno corrosivo en el Ejemplo experimental 2, cuyos resultados se describen a continuación.

Se prepararon aceros que tenían las composiciones químicas que se dan en la Tabla 4 (siendo el resto hierro e impurezas inevitables) a través de una técnica habitual de fabricación de lingotes. Se vertieron los aceros, se laminaron en caliente y se produjeron láminas por laminado que tenían un diámetro de 14 mm. Todas las muestras en el Ejemplo experimental 2 fueron preparadas a una temperatura de recalentamiento de 1050 °C o mayor y una temperatura de laminado de acabado de 1000 °C o inferior. Se extrajeron muestras de ensayo de fractura retardada y muestras de ensayo de resistencia a la tracción a partir de las láminas laminadas y se sometieron a templado y revenido en las condiciones que se dan en las Tabla 5 y 6. Otras condiciones del templado revenido son las siguientes: tiempo de calentamiento en el templado de 30 minutos; atmósfera de N<sub>2</sub> en horno de templado, condiciones de enfriamiento del templado de enfriamiento con aceite (70 °C); tiempo de revenido de una hora; y condiciones de enfriamiento del revenido de enfriamiento con aire. Se controló la atmósfera según el siguiente procedimiento cuando se llevó a cabo el templado y el revenido en una atmósfera de N<sub>2</sub> en el horno. Inicialmente, se evacuó el interior (aire a 1,013 x 10<sup>5</sup> Pa) de un horno cilíndrico que tenía un diámetro de 400 mm y una longitud de 400 mm a 0,4 Pa con una bomba rotatoria. A continuación, se purgó la atmósfera interior con gas nitrógeno (N<sub>2</sub>) a 1,013 x 10<sup>5</sup> Pa. Asumiendo que el aire tenía un contenido en oxígeno de aproximadamente 21 por ciento en volumen, se calculó que la atmósfera de N<sub>2</sub> tras la purga con nitrógeno tenía un contenido en oxígeno de  $0,4 / (1,013 \times 10^5) \times 0,21 = 0,8 \times 10^{-6}$ , es decir 0,8 ppm (en volumen).

[Tabla 4]  
Composición química (en porcentaje en masa) siendo el resto hierro e impurezas inevitables

Número de acero	Composición química (en porcentaje en masa) siendo el resto hierro e impurezas inevitables														Ni/Cu	Ti+V
	C	Si	Mn	Mn	C	Si	Mn	Mn	C	Si	Mn	Mn	C	C		
D1	0,39	1,75	0,16	0,005	0,004	0,27	0,43	1,07	-	0,167	0,066	0,020	0,0048	1,59	0,233	
D2	0,36	1,76	0,18	0,004	0,002	0,27	0,43	1,10	-	0,159	0,066	0,024	0,0037	1,59	0,225	
D3	0,42	2,12	1,04	0,011	0,005	0,23	0,26	0,41	-	-	0,089	0,021	0,0055	1,13	0,089	
D4	0,47	1,98	0,76	0,006	0,003	0,17	0,29	0,19	-	0,144	0,080	0,019	0,0032	1,71	0,224	
D5	0,38	1,74	0,15	0,004	0,004	0,24	0,41	1,05	0,04	0,167	0,066	0,020	0,0048	1,71	0,233	
C1	0,35	0,19	0,66	0,010	0,009	0,01	0,03	1,04	0,17	0,009	0,006	0,026	0,0034	3,00	0,015	
C2	0,54	1,39	0,72	0,005	0,005	0,01	0,02	0,68	-	0,009	0,003	0,002	0,0038	2,00	0,012	
C3	0,60	1,91	0,95	0,013	0,003	-	0,01	0,17	-	0,003	0,008	0,024	0,0034	-	0,011	
C4	0,39	0,05	0,45	0,005	0,005	0,01	0,55	1,00	1,00	0,070	0,050	0,038	0,0051	55,00	0,120	
C5	0,37	1,74	0,15	0,005	0,004	0,05	0,21	1,09	-	0,164	0,066	0,023	0,0045	4,20	0,230	
C6	0,37	1,77	0,16	0,001	0,006	0,53	0,40	1,08	-	0,156	0,073	0,020	0,0041	0,75	0,229	
C7	0,38	1,76	0,15	0,001	0,006	0,40	0,12	1,10	-	0,166	0,075	0,022	0,0038	0,30	0,241	
C8	0,36	0,21	0,17	0,004	0,002	0,27	0,43	1,10	-	0,161	0,066	0,024	0,0041	1,59	0,227	
C9	0,55	1,65	0,18	0,002	0,006	0,27	0,49	1,14	-	0,159	0,073	0,017	0,0030	1,81	0,232	
C10	0,38	1,75	0,04	0,005	0,013	0,24	0,39	1,12	-	0,168	0,070	0,022	0,0034	1,63	0,238	
C11	0,37	1,75	2,00	0,005	0,006	0,25	0,38	1,10	-	0,165	0,072	0,023	0,0035	1,52	0,237	
C12	0,37	1,74	0,16	0,005	0,006	0,28	0,42	0,05	-	0,165	0,069	0,025	0,0038	1,50	0,234	
C13	0,37	1,75	0,15	0,002	0,006	0,29	0,45	2,46	-	0,157	0,072	0,024	0,0042	1,55	0,229	
C14	0,38	1,75	0,16	0,006	0,004	0,25	0,45	1,05	-	0,165	0,065	0,200	0,0055	1,80	0,230	
C15	0,38	1,74	0,17	0,005	0,006	0,27	0,46	1,11	-	0,166	0,067	0,004	0,0170	1,70	0,233	

## (1) Medición del tamaño de grano austenítico

Se extrajeron piezas de ensayo para tracción (JIS No. 14A) de cada muestra cortada en sección (sección transversal) perpendicular a la dirección longitudinal de la pieza de ensayo, se observó una región arbitraria de 0,039 mm<sup>2</sup> en la sección en la posición (D/4) de un cuarto del diámetro de vástago D con un microscopio óptico a un aumento de 400 y se midió el número del tamaño del grano de acuerdo con JIS G0551. Se llevaron a cabo las mediciones en cuatro campos de visión y se hizo el promedio de los valores medidos y se definieron como el tamaño de grano austenítico.

## 10 (2) Mediciones de resistencia a la tracción y dureza.

Se midió la resistencia a la tracción a través de una prueba de tracción sobre una pieza de ensayo para tracción (JIS No. 14A) de acuerdo con JIS Z2241 tal como se ha mencionado. Se midió la dureza de la misma región que la de la medición del tamaño de grano austenítico con un medidor de dureza Vickers a una carga de 10 kg. Se realizaron las mediciones en cuatro puntos y se hizo el promedio de los valores medidos y se definieron como la dureza del vástago de perno.

## (3) Análisis de la capa de óxido superficial

20 Se analizó la capa de óxido superficial del vástago del siguiente modo. Se cortó la pieza de ensayo transversalmente (sección perpendicular al centro del vástago) y se incluyó en una resina. Inicialmente, se observó la superficie general de la pieza incluida con un microscopio de barrido electrónico de emisión de campo (S-4500 distribuido por Hitachi, Ltd.) a un aumento de 500 para verificar que el vástago después del tratamiento térmico no tenía ninguna parte inhabitual y que no experimentó la formación de una capa de óxido con un espesor superior a 100 nm. A continuación, se comprobó la pieza con un microscopio electrónico de transmisión (JEMS-2100F distribuido por Hitachi, Ltd.) a un aumento de 300000 y a un aumento de 1500000, del que se obtuvieron imágenes fotográficas en dos puntos en una base a 90 ° a un aumento de 1500000. Se calculó el área superficial de la capa de óxido superficial sobre la base del análisis de imágenes. Se dividió el área superficial calculada de la capa de óxido por la longitud de la capa de hierro de matriz directamente por debajo de la capa de óxido para dar un espesor promedio de la capa de óxido. Se hizo el promedio del espesor promediado de dos puntos. Además, se llevó a cabo un análisis EDX y se analizaron los elementos contenidos en la capa de óxido para determinar la composición química de la capa de óxido. Las muestras indicadas con "o" en "presencia de Si y Cu" en las Tablas 5 y 6 contenían Si y Cu en un contenido tal que los espectros asignados a Si y Cu pudieron distinguirse claramente del componente de ruido tal como se determinó a una tensión de aceleración de 20 kV.

## 35 (4) Evaluación de la forjabilidad en frío

En el Ejemplo experimental 2, se sometió una muestra a la siguiente compresión en frío (trabajado en frío) que simulaba un procesamiento de perno para evaluar la forjabilidad. Específicamente, se sometió el acero laminado como muestra a esferoizado (manteniéndolo a 780 °C durante 6 horas y se enfrió a una velocidad de templado de 10 °C/hora), desde la que se preparó una pieza de ensayo de compresión en frío con un diámetro de 100 mm y una longitud de 15 mm. Se evaluó la forjabilidad en frío de la pieza de ensayo en cuanto a si la pieza sufría o no agrietamiento tras un 70 % de compresión (70 % de trabajado). Se llevó a cabo la compresión en frío a una velocidad de tensión de 10s-1.

## 45 (5) Medición de resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno corrosivo

Se preparó una pieza de ensayo con una muesca, tal como se ilustra en la Fig. 3 y se utilizó para la medición de la resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno corrosivo. Se proporcionó la muestra para estimular la concentración por esfuerzo en una rosca de tornillo. Se sumergió una pieza de ensayo en una solución de HCl al 15 % (ácido clorhídrico) durante 30 minutos, se lavó con agua, se secó y se aplicó a una carga máxima A de carga constante a la que no se rompió la pieza de ensayo durante 100 horas o más. Se dividió la carga máxima a la que no se rompió la pieza de ensayo durante 100 horas o más tras la inmersión en ácido por la carga de rotura según se determinó en la prueba de tracción antes de la inmersión en ácido y se definió el valor resultante como la relación de resistencia a la fractura retardada. Sobre la base de esto, se evaluó la resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno corrosivo. Se midieron los pesos de la pieza de ensayo antes y después de la inmersión en ácido para calcular un cambio de peso. Se dividió el cambio en el peso por el peso de la pieza de ensayo antes de la inmersión en ácido y después se multiplicó por 100. El valor resultante fue definido como la pérdida de peso en la corrosión (%). Se evaluó que una muestra que tenía una relación de resistencia a la fractura retardada de 0,70 o más era excelente en cuanto a la resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno corrosivo.

Los resultados se indican en las Tablas 5 y 6.

[Tabla 5]

No. ensayo	No. acero	Condiciones de templado-revenido			No. tamaño grano austenítico	Capa de óxido superficial		Resistencia a la tracción (MPa)	Dureza transversal (HV)	Pérdida de peso con la corrosión (%)	Relación de resistencia a la fractura retardada	Evaluación		
		Temperatura templado (°C)	Temp. revenido	Atmósfera		Esesor (nm)	Presencia de Si y Cu					Forjabilidad	Resist.	Resistencia a la fragilización por hidrógeno en entorno corrosivo
1		925	475	N <sub>2</sub>	10,0	15	○	1567	477	0,0106	0,90	○	○	○
2		925	455	N <sub>2</sub>	10,0	15	○	1640	492	0,0100	0,78	○	○	○
3	D1	925	430	N <sub>2</sub>	10,0	12	○	1725	488	0,0090	0,72	○	○	○
4		925	370	Aire	10,0	220	○	1850	509	0,0361	0,55	○	○	X
5		1100	370	N <sub>2</sub>	8,5	17	○	1700	484	0,0095	0,66	○	○	X
6	D2	930	450	N <sub>2</sub>	10,5	16	○	1570	478	0,0100	0,91	○	○	○
7	D3	925	430	N <sub>2</sub>	9,0	13	○	1556	466	0,0104	0,75	○	○	○
8	D4	925	480	N <sub>2</sub>	10,5	11	○	1420	428	0,0121	0,79	○	○	○
9		925	450	N <sub>2</sub>	10,5	11	○	1583	475	0,0123	0,75	○	○	○
10	D5	940	480	N <sub>2</sub>	10,5	14	○	1570	480	0,0095	0,92	○	○	○
11		890	480	N <sub>2</sub>	7,5	Ninguno	Cu no detectado	1211	380	0,0326	0,88	○	X	○
12	C1	890	410	N <sub>2</sub>	7,5	Ninguno	Cu no detectado	1570	459	0,0375	0,47	○	○	X
13	C2	925	465	N <sub>2</sub>	7,5	Ninguno	Cu no detectado	1574	465	0,1077	0,40	X	○	X
14	C3	925	460	N <sub>2</sub>	7,5	Ninguno	Cu no detectado	1601	473	0,0947	0,63	X	○	X
15	C4	910	400	N <sub>2</sub>	11,0	1,5	Si y Cu no detectado	1625	483	0,0212	0,66	○	○	X
16	C5	925	520	N <sub>2</sub>	10,0	6	Cu no detectado	1580	461	0,0318	0,67	○	○	X
17	C6	925	530	N <sub>2</sub>	10,0	14	○	1595	464	0,0117	0,80	X	○	○
18	C7	925	505	N <sub>2</sub>	10,5	13	○	1580	480	0,0156	0,67	X	○	X

[Tabla 6]

No. ensayo	No. acero	Condiciones de templado-revenido			No. tamaño grano austenítico	Capa de óxido superficial		Rango de resistencia a la tracción	Resistencia a la tracción (MPa)	Dureza transversal (HV)	Pérdida de peso con la corrosión (%)	Relación de resistencia a la fractura retardada	Evaluación		
		Temperatura templado (°C)	Temp. revenido	Atmósfera		Esesor (nm)	Presencia de Si y Cu						Forja-bilidad	Resist.	Resistencia a la fragilización por hidrogeno en entorno corrosivo
19	C8	930	425	N <sub>2</sub>	10,5	8	Si no detectado	13T	1301	392	0,0074	0,81	o	x	o
20	C9	925	500	N <sub>2</sub>	10,0	12	o	15T	1578	486	0,1023	0,54	x	o	x
21	C10	925	425	N <sub>2</sub>	9,5	8	o	15T	1662	488	0,0291	0,58	x	o	x
22	C11	925	575	N <sub>2</sub>	11,0	10	o	15T	1638	483	0,0424	0,42	o	o	x
23	C12	925	400	N <sub>2</sub>	10,0	1,8	o	15T	1560	480	0,0593	0,44	o	o	x
24	C13	925	505	N <sub>2</sub>	10,5	17	o	15T	1612	477	0,0212	0,65	o	o	x
25	C14	950	475	N <sub>2</sub>	8,0	15	o	15T	1730	481	0,0198	0,60	o	o	x
26	C15	950	475	N <sub>2</sub>	10,0	14	o	15T	1640	483	0,0185	0,67	o	o	x

## ES 2 765 016 T3

Las Tablas 4 a 6 indican lo siguiente. Los números a continuación se refieren al “número de ensayo” que se da en las Tablas 5 y 6. Específicamente, las muestras No. 1 a 3 y 6 a 10 tuvieron una composición química de acero apropiada y se fabricaron en condiciones controladas apropiadamente. Cada una de las muestras tuvo una alta resistencia de 1400 MPa o más y presentó resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno corrosivo al tener una relación de resistencia a la fractura retardada de 0,70 o más.

En contraste, las muestras de los No. 4 a 5 y 11 a 26 resultaron inapropiadas en al menos uno entre la composición química de acero y las condiciones de fabricación y, como resultado de ello presentaron una resistencia insuficiente o una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo.

El No. 4 indica la influencia de la atmósfera del revenido. Los resultados en el No. 4 demuestran que es posible presentar una excelente resistencia a la fragilización por hidrógeno en un entorno corrosivo severo preparando un perno que satisfaga las condiciones específicas, es decir, que lleve una capa de óxido de hierro superficial que tiene un espesor controlado para que sea de 0 a 100 nm; y someter el perno al revenido en una atmósfera de gas inerte que tiene un contenido en oxígeno de 10 ppm (en volumen) o menos para formar una capa de óxido de hierro específica en la superficie del vástago del perno.

El No. 5 indica la influencia de la temperatura de calentamiento en el templado. Se sometió el No. 5 a calentamiento a una temperatura excesivamente alta en el templado y tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo. Esto se debe a que el calentamiento causó la formación de granos más gruesos y redujo la tenacidad del acero.

El No. 11 tuvo una composición química que no satisfizo las condiciones especificadas en la presente invención, y por tanto tuvo un número del tamaño del grano pequeño y una resistencia insuficiente.

Los No. 12 a 16 tuvieron composiciones químicas que no satisfacían las condiciones especificadas en la presente invención, no satisficieron los criterios en al menos uno entre el tamaño del grano, el espesor de la capa de óxido de hierro y la composición de la capa de óxido, tal como se especifica en la presente invención y tuvieron una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo.

El No. 17 fue una muestra que contenía Cu en un contenido excesivamente alto, que presentó una tenacidad insuficiente y por tanto presentó una forjabilidad en frío inferior.

El No. 18 fue una muestra que tenía una baja relación Ni/Cu y que tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo. Esto se debió probablemente a que la muestra tenía una ductilidad en caliente inferior como para causar micro-agrietamiento y otros defectos que permanecieron en él.

El No. 19 fue una muestra que contenía Si en un contenido excesivamente bajo y que no presentó una resistencia a la tracción deseada a pesar de haber sido sometida a revenido a una temperatura de 425 °C.

El No. 20 fue una muestra que contenía C en un contenido excesivamente alto y que tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo. Esto se debió a que la muestra tenía una resistencia a la corrosión inferior como para aumentar el suministro de hidrógeno (desplazamiento de hidrógeno) al acero y pasó a ser muy susceptible de fractura retardada. La muestra tuvo también una forjabilidad inferior.

El No. 21 fue una muestra que contenía Mn en un contenido excesivamente bajo, mientras que el No. 22 fue una muestra que contenía Mn en un contenido excesivamente alto. El No. 21 tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo. Esto se debe a que se formó FeS en parte de las fronteras del grano e hizo que la muestra tuviera una baja resistencia de la frontera del grano. La muestra tuvo también una forjabilidad en frío inferior. El No. 22 tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo. Esto se debe a que se segregó MnS en las fronteras del grano e hizo que la muestra tuviera una baja resistencia de la frontera del grano.

El No. 23 fue una muestra que contenía Cr en un contenido excesivamente bajo y que tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo. Esto se debió a que la capa de óxido de hierro tuvo un espesor insuficiente e hizo que la muestra tuviera una resistencia a la corrosión inferior.

El No. 24 fue una muestra que contenía Cr en un contenido excesivamente alto y que tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo. Esto se debió a que se formaron partículas de carbonitruro gruesas después del revenido e hicieron que la muestra tuviera una tenacidad inferior.

El No. 25 fue una muestra que contenía Al en un contenido excesivamente alto y que se sometió a templado a una temperatura excesivamente alta y tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo. Esto se debe a que se formaron partículas de nitruro de aluminio (AlN) gruesas que actuaron como punto de concentración del esfuerzo.

## ES 2 765 016 T3

El No. 26 fue una muestra que contenía N en un contenido excesivamente alto y que tuvo una resistencia a la fragilización por hidrógeno inferior en un entorno corrosivo. Esto se debió a que se disolvió una mayor cantidad de nitrógeno en el acero.

## REIVINDICACIONES

1. Un perno que tiene una composición química que consiste en porcentaje en masa en:

- 5 C en un contenido de 0,30 % a 0,50 %;  
Si en un contenido de 1,0 % a 2,5 %;  
Mn en un contenido de 0,1 % a 1,5 %;  
P en un contenido de 0,001 % a 0,015 %;  
S en un contenido de 0,001 % a 0,015 %;
- 10 Cr en un contenido de 0,15 % a 2,4 %;  
Al en un contenido de 0,010 % a 0,10 %;  
N en un contenido de 0,001 % a 0,10 %;  
Cu en un contenido de 0,1 % a 0,50 % y  
Ni en un contenido de 0,1 % a 1,0 %, de modo que se satisface  $[Ni]/[Cu] \geq 0,5$ , donde [Ni] y [Cu] representan el contenido en porcentaje en masa de Ni y Cu, respectivamente en el acero;
- 15 Ti en un contenido de 0,05 % a 0,2 % y V en un contenido de 0 % a 0,2 %, de modo que  $[Ti]+[V]$  es 0,085 % a 0,30 %, donde  
[Ti] y [V] representan el contenido en porcentaje en masa de Ti y V, respectivamente, en el acero; y opcionalmente, Mo en un contenido de 0,1 % o menos;
- 20 siendo el resto hierro e impurezas inevitables, donde el perno tiene un número de tamaño de grano austenítico de 9,0 o más, medido de acuerdo con la norma industrial japonesa JIS G0551, en un vástago de un perno; el perno tiene una resistencia a la tracción de 1400 MPa o más y un límite de elasticidad de 0,90 o más; y el perno tiene un valor G en % que satisface las condiciones que se especifican con la Expresión (1): donde el valor G indica un porcentaje de partículas de carburo formadas en las fronteras de grano austenítico en el vástago,
- 25 Expresión (1) dada a continuación:

$$\text{Valor G} = (L/L_0) \times 100 \leq 60 \quad (1)$$

30 donde:

L representa la longitud total de las partículas de carburo formadas en las fronteras de grano austenítico y que tienen un espesor de 50 nm o más; y  
L0 representa la longitud de las fronteras de grano austenítico.

35 2. El perno de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una capa de óxido de hierro que contiene Si y Cu en una superficie del vástago, donde la capa de óxido tiene un espesor de 2,0 a 100 nm.

40 3. Un método de fabricación de un perno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, comprendiendo el método las etapas de:  
preparación de un acero que tiene una composición química que consiste en porcentaje en masa en

- 45 C en un contenido de 0,30 % a 0,50 %;  
Si en un contenido de 1,0 % a 2,5 %;  
Mn en un contenido de 0,1 % a 1,5 %;  
P en un contenido de 0,001 % a 0,015 %;  
S en un contenido de 0,001 % a 0,015 %;  
Cr en un contenido de 0,15 % a 2,4 %;  
Al en un contenido de 0,010 % a 0,10 %;
- 50 N en un contenido de 0,001 % a 0,10 %;  
Cu en un contenido de 0,1 % a 0,50 % y Ni en un contenido de 0,1 % a 1,0 %, de modo que se satisface  $[Ni]/[Cu] \geq 0,5$ , donde [Ni] y [Cu] representan el contenido en porcentaje en masa de Ni y Cu, respectivamente en el acero;  
Ti en un contenido de 0,05 % a 0,2 % y V en un contenido de 0 % a 0,2 %, de modo que  $[Ti]+[V]$  es 0,085 % a 0,30 %, donde
- 55 [Ti] y [V] representan el contenido en porcentaje en masa de Ti y V, respectivamente, en el acero; y opcionalmente, Mo en un contenido de 0,1 % o menos;  
siendo el resto hierro e impurezas inevitables,  
calentamiento del acero a una temperatura de 1050 °C o superior y 1300 °C inferior;
- 60 laminado en caliente del acero después del calentamiento, donde el laminado de acabado se lleva a cabo a una temperatura de 700 °C o superior y 1000 °C o inferior;  
templado de un perno en un proceso de templado-revenido tras el conformado del perno a una temperatura de 860 °C a 930 °C durante 5 a 60 minutos; y  
revenido del perno, en el proceso de templado-revenido después del conformado del perno a una temperatura de 400 °C a T °C durante 10 a 90 minutos, donde la temperatura T se especifica según la Expresión (2) que se da a continuación:
- 65

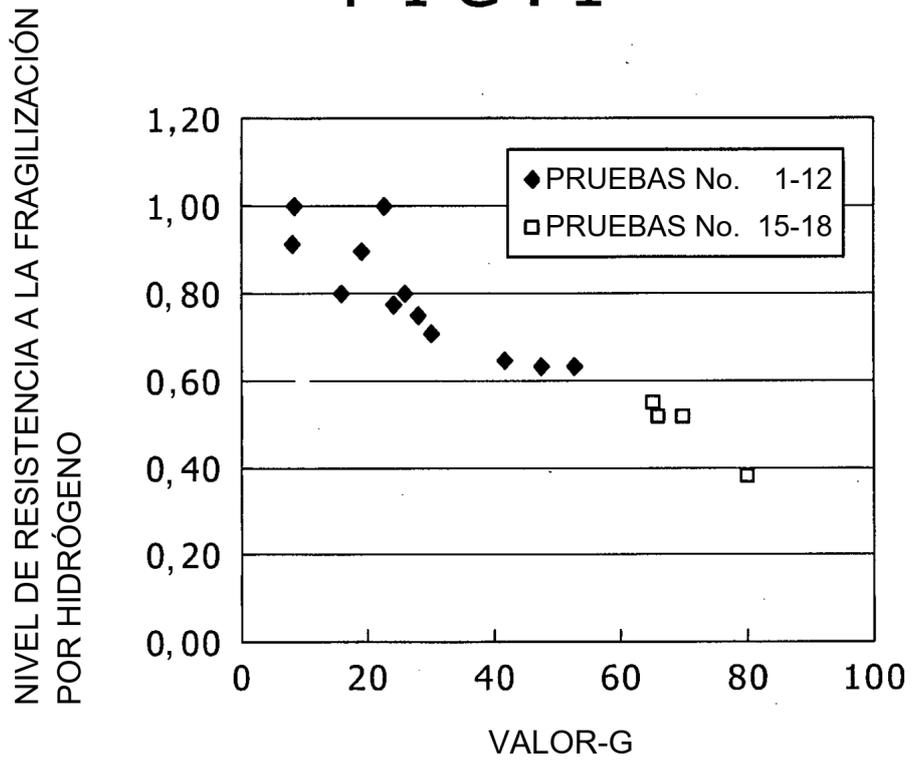
$$T(^{\circ}\text{C}) = 68,2 \text{ Ln} [\text{Si}] + 480 \quad (2)$$

donde Ln representa un logaritmo natural; y [Si] representa un contenido (en porcentaje en masa) de Si en el acero.

- 5 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3,  
donde

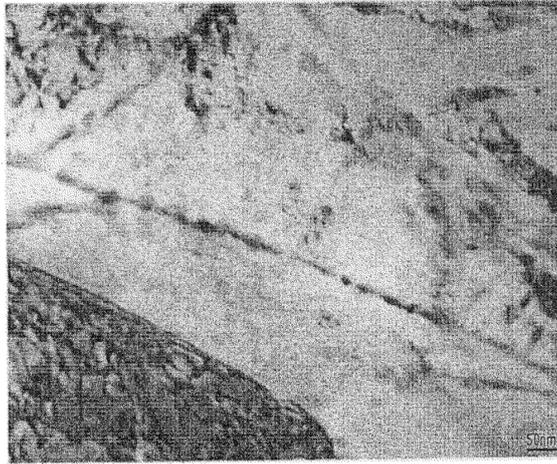
10 la capa de óxido de hierro en la superficie del vástago del perno sometida a revenido se restringe a entre 0 y 100 nm; y el revenido se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte que tiene un contenido en oxígeno de 10 ppm en volumen o menos.

FIG. 1

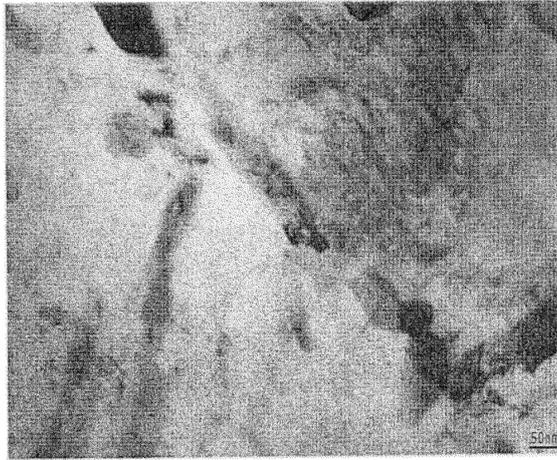


# FIG. 2

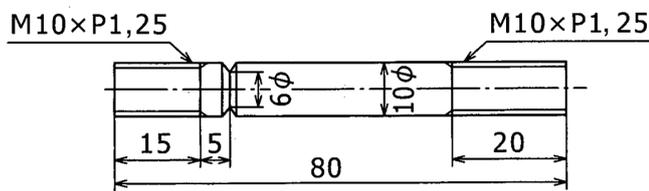
(a) PRUEBA No. 1



(b) PRUEBA No. 20



# FIG. 3



DETALLES DE MUESCA

$K_t=9$

