



熱作模具鋼成分對於氧化及熱疲勞破裂阻抗之影響 Effect of Alloy Composition on Oxidation and Thermal Fatigue Resistance of Hot-Work Tool Steel

陳作璋¹、鐘健銘²、陳銘祥²、康永昌²、葉安洲^{1*}

¹ 國立清華大學材料科學工程學系

² 榮剛材料股份有限公司

*E-mail: yehac@mx.nthu.edu.tw

摘要

本研究比較了三款熱作模具鋼 (H13、DHA-World 及 Dievar)，旨在探討合金成分對於材料於 600°C 之氧化及熱疲勞之影響。本研究發現，合金內的重元素 Mo 含量越高，能夠有效降低合金元素的擴散係數，使表面生成氧化層的速率降低，因此 Mo 含量最高之 Dievar (2.16%) 於 600°C 氧化增重速率較低。而 H13 合金較高的 V 添加量 (0.92%)，促進了碳化釩於微觀結構中生成，此類碳化物易發生氧化，進而提高了氧化增重之速率。另一方面，本研究發現，材料的抗氧化性及機械強度對於熱疲勞阻抗至關重要，微觀結構顯示疲勞裂紋主要起始於由材料表面沿晶界向內生成氧化區，並沿著此區域擴展。由於 Dievar 具有優異抗氧化表現，可減少氧化區的生成並抑制了表面裂紋的生成，因此其平均裂紋長度及最大裂紋長度最低，分別為 22.84 及 94.25 μm 。本研究結果還表明，材料的高溫降伏強度越高，越能抵抗熱循環中裂紋的延展，DHA-World 的降伏強度為 603MPa，分別較 Dievar 及 H13 低 180 及 114MPa，這使得材料對於熱疲勞裂紋阻抗較低，因此其破裂情形較為顯著，平均裂紋長度及最大裂紋長度分別為 30.25 及 159.21 μm 。本研究之發現可有助於後續設計性質優異之先進模具鋼材。

關鍵詞：合金成分，熱疲勞試驗，氧化性質，高溫強度，模具鋼合金設計

Abstract

This study compares three types of hot work tool steels (H13, DHA-World, and Dievar) to investigate the influence of alloy composition on oxidation and thermal fatigue resistance at 600°C. The study reveals that higher levels of the heavy element Mo in the alloy effectively reduce the diffusion coefficient of alloy elements, leading to a decrease in the rate of oxide layer formation on the material surface. As a result, Dievar with the highest Mo content (2.16%) exhibits a lower rate of oxidation. On the other hand, the higher V content (0.92%) in H13 alloy promotes the generation of vanadium carbides in the microstructure. Such carbides are prone to oxidation, thereby increasing the rate of weight gain. Furthermore, this study suggests that the material's oxidation resistance and mechanical strength are crucial for thermal fatigue resistance. Microstructural analysis reveals that fatigue cracks mainly initiate and propagate along the oxidation zone generated along the grain boundaries from the material surface. Due to its excellent oxidation resistance, Dievar reduces the formation of oxide regions and inhibits surface crack initiation, resulting in the lowest average crack length and maximum crack length of 22.84 μm and 94.25 μm , respectively. The study also indicates that higher high-temperature yield strength of the material enhances resistance to crack propagation during thermal cycling. The yield strength of DHA-World is 603 MPa, lower than Dievar and H13 by 180 MPa and 114 MPa, respectively, which leads to lower resistance against thermal fatigue cracks and more significant fracture occurrence. The average crack length and maximum crack length for



DHA-World are 30.25 μm and 159.21 μm , respectively. These findings contribute to the design of advanced tool steel materials with superior properties for future applications.

Keywords: Alloy composition, thermal fatigue test, oxidation behavior, high temperature strength, alloy design

1. 前言

熱疲勞所引起的裂紋起始和擴展，是壓鑄模具最主要的失效機制[1]。鋁合金壓鑄過程中腔體表面溫度可達853K，在反覆冷熱循環的工作條件下，熱疲勞破裂大幅降低了模具的使用壽命[2]。過去的研究表明，較高的降服強度可提升熱疲勞阻抗能力[3]。因此許多研究透過合金成分和熱處理優化來提高鋼材的機械性質，例如通過析出碳化物進行強化(如NbC和 M_{23}C_6) [4]。在熱作模具鋼中，通過降低C、提升Cr和Mo含量，以及添加V，可以在高溫下穩定麻田散鐵組織並生成細小析出物，從而提高熱疲勞抵抗力[5]。近年來，表面工程技術，如物理氣相沉積(PVD)和表面氮化處理，已廣泛應用於壓鑄模具中，這些方法可以在表面誘導高壓縮應力，增加表面硬度，從而提高開裂起始的臨界應力[6]。

然而，關於熱疲勞裂紋的生成機制及其主要因素尚未被解釋清楚。除了模具鋼的機械性能外，環境因素如氧化也強烈影響熱疲勞壽命。先前的研究表明，裂紋起始是由於表面局部塑性應變的累積，並且裂紋表面的氧化物因具有更大的比體積會在裂紋尖端產生張應力，促進裂紋擴展[7]，然而合金的氧化行為對於熱作模具鋼之熱疲勞阻抗之影響尚需更清楚地研究。因此，本研究比較了三款熱作模具鋼(H13、DHA-World及Dievar)，探討合金成分對三種熱作模具鋼的氧化行為和熱疲勞裂紋生成的影響，期望未來能以本研究之發現設計性能更優異的先進模具鋼，以滿足高端模具的使用需求。

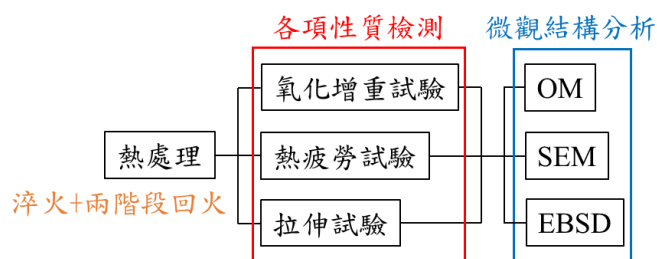
2. 實驗方法

本文所研究之三款合金為H13, DHA-World及Dievar，其化學成分如表1所示。本實驗之流程如圖1(a)所示，首先將三款退火素材進行熱處理(熱處理流程圖如圖1(b)所示)，於1020°C持溫30分鐘進行沃斯田鐵化，並經由油淬冷卻以生成麻田散鐵組織，後續再進行兩階段回火熱處理以生成回火麻田散鐵，其第一段熱處理皆於600°C持溫2小時並以空冷進行冷卻，根據不同合金將第二段熱處理之溫度控制在615~625°C以控制硬度介於44~46 HRC。為分析三款合金之氧化行為，使用SETARAM THEMYS熱分析儀，將熱處理後之合金在流動乾燥空氣中進行氧化試驗並記錄增重曲線，測試溫度為600 °C，升溫速率為10 °C/分並持溫48小時。

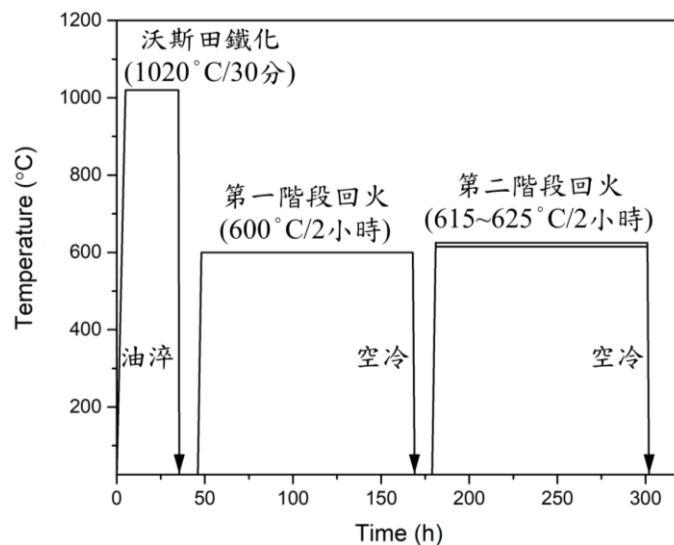
表1 合金化學成分表

(wt. %)	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	N	P	S
H13	Bal.	0.37	1.01	0.34	5.03	1.25	0.93	—	0.021	0.0002
DHA-World	Bal.	0.37	0.52	0.68	5.43	1.24	0.55	0.020	0.013	0.0007
Dievar	Bal.	0.35	0.17	0.47	5.02	2.16	0.51	0.005	0.005	0.0003

熱疲勞試驗是將試片加熱到600°C，然後進行水淬。每個循環加熱時間為2分鐘，水淬時間為5秒，共計1000次循環。熱疲勞試片尺寸為50 mm×10 mm×10 mm，其中包括一個深度為2mm、角度為45°的V型刻痕。而為了量測三款合金室溫及高溫之機械性質(包含彈性模數及降伏強度)，使用SHIMADZU AGX-300KNV萬能試驗機進行室溫及600°C之拉伸試驗。



(a) 實驗流程圖



(b) 熱處理流程圖

圖1 流程圖

本研究使用光學顯微鏡 (OM, Olympus BX-51M) 和掃描電子顯微鏡 (SEM, Zeiss Gemini 300) 進行微觀結構觀察, 同時以電子背向散射繞射 (EBSD, Oxford Symmetry S2 detector) 分析材料之晶粒結構。

3. 結果與討論

3-1 熱處理後微觀組織

圖2之EBSD反極圖揭示了熱處理後之晶相組織, 可以看出三款合金皆展示了麻田散鐵的板條狀塊體, 原始沃斯田鐵晶粒於相變化過程中被區分成數個包體(packet), 而單一包體又根據特定晶面關係以大角度晶界區隔成數個塊體(block), 每單位塊可再細分成數個板晶(lath)。

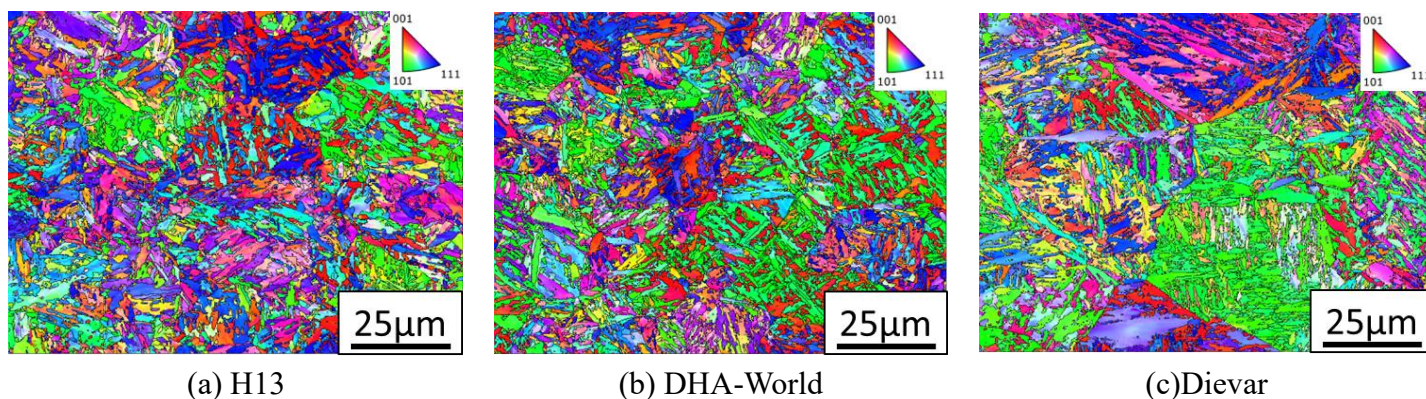
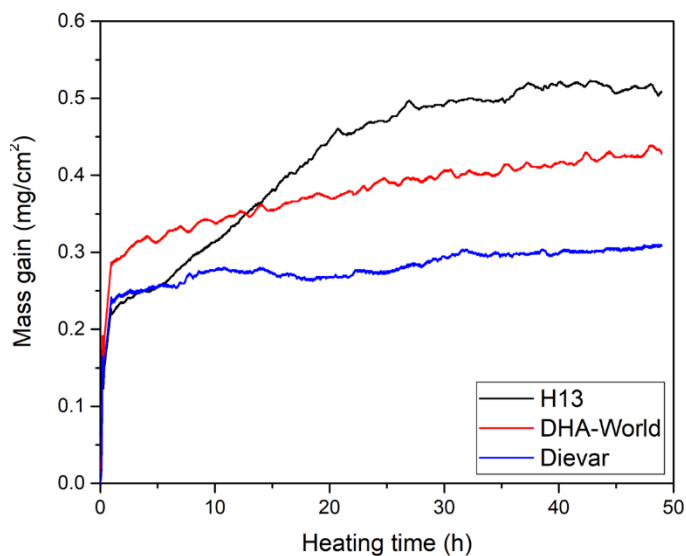


圖2 熱處理後之EBSD晶相圖

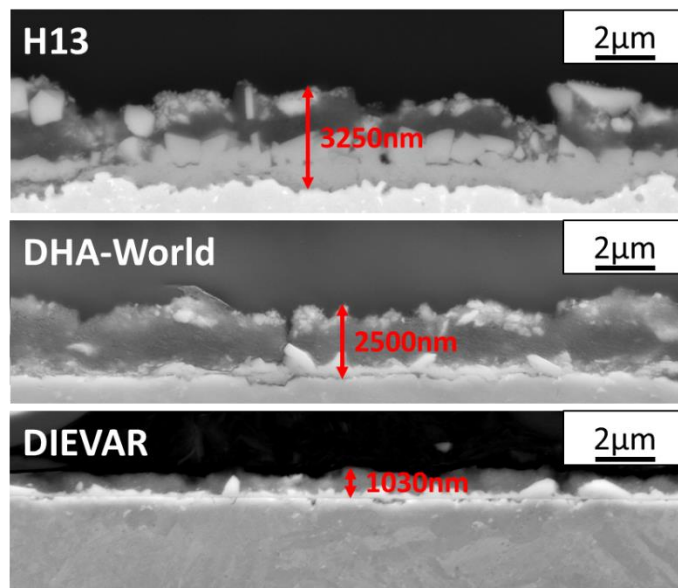
3-2 氧化性質分析

圖3(a)展示了三款合金在600°C恆溫條件下之氧化增重曲線及其氧化速率常數(k_p)。從結果可以明顯觀察到Dievar之增重曲線最為平緩, 顯示其氧化速率較低。相比之下, DHA-World合金展現出較快的增重速率, 而H13合金的氧化增重速率最高, 可觀察到最顯著的氧化增重。從圖3(b)之氧化層分析可觀察到Dievar合金表面生成了一層相對較薄且平坦的氧化層, 厚度約為1030nm。其次是DHA-World合金, 其氧化層厚度約為2500nm。H13的氧化層最厚, 約為3250nm, 且氧化層較為起伏。圖4(a)之氧化層成分分析顯示, 上層之氧化層為富

Fe之氧化物，而內層氧化層所偵測之Cr含量較高，EBSD結果(如圖4(b))顯示此兩層氧化層皆屬於 Fe_2O_3 之赤鐵礦(Hematite)結構。

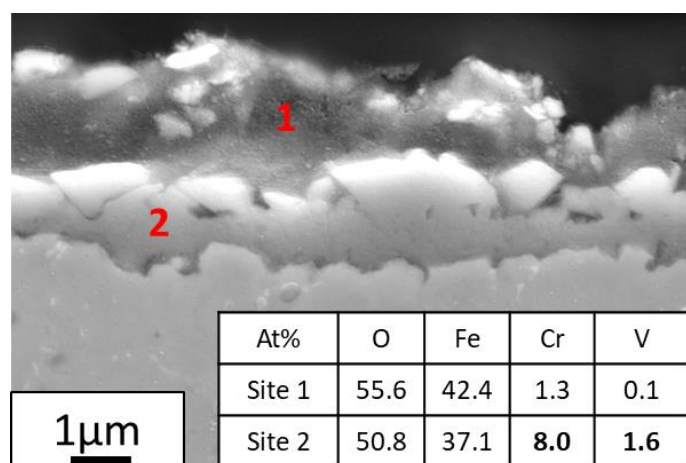


(a) 氧化增重曲線

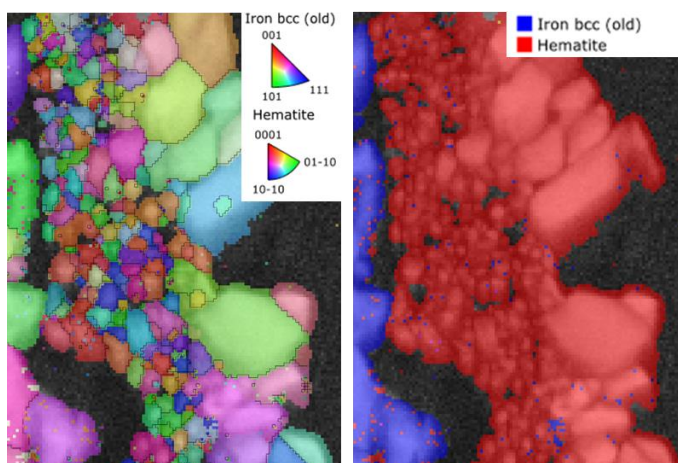


(b) 氧化後微觀組織

圖3 氧化增重試驗結果



(a) 氧化層EDS分析



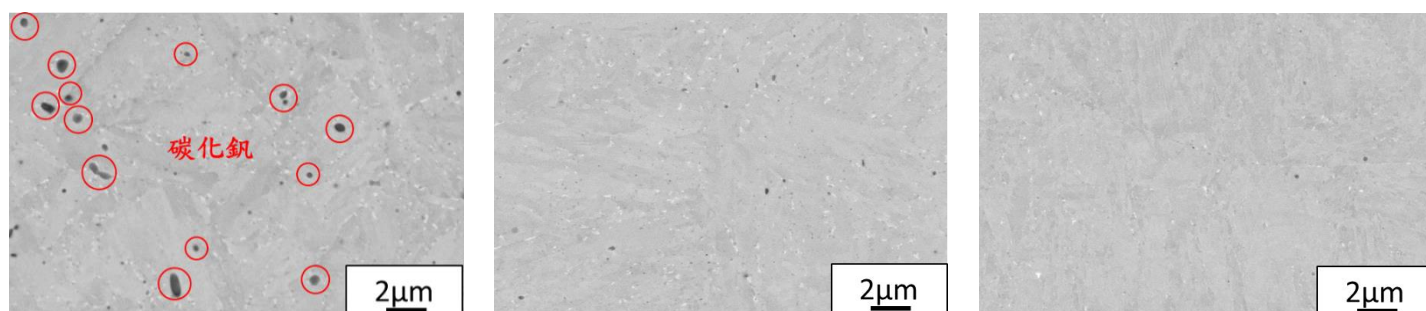
(b) 氧化層EBSD分析

圖4 H13氧化層成分及結構分析

熱作工具鋼於 600°C 氧化試驗中，其增重速率是由合金元素擴散至材料表面之速率決定。表2中比較了三款合金之Mo添加量以及經由Thermocalc軟體計算之Cr, Fe擴散係數，Dievar合金添加較多Mo (2.16%)，此重元素的添加能有效降低Cr, Fe元素之擴散係數，因而延緩了合金元素擴散至表面生成氧化層之速率，因此氧化增重速率較低，生成之氧化層厚度較薄。另一方面，H13添加較多V(0.93%)，於微觀結構中可觀察到較多碳化鈮的生成(如圖5(a)所示)，此類碳化物已被證實於 600°C 具有顯著之氧化增重行為[8]，並且於H13之氧化層內觀察到比基材還要高之V含量(如圖4(a)所示)，可佐證V添加提升了H13氧化之增重速率。

表2 Mo添加量與Cr, Fe擴散係數之關係

	H13	DHA-World	Dievar
Mo添加量(%)	1.25	1.24	2.16
Cr擴散係數(m ² /s)	6.17*10 ⁻²⁰	5.85*10 ⁻²⁰	5.12*10 ⁻²⁰
Fe擴散係數(m ² /s)	5.69*10 ⁻²⁰	4.82*10 ⁻²⁰	4.09*10 ⁻²⁰



(a) H13

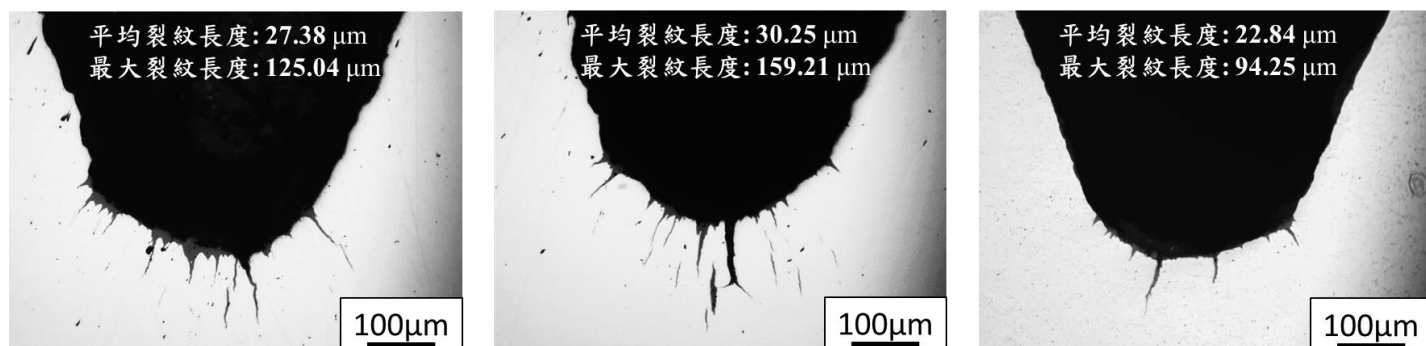
(b) DHA-World

(c) Dievar

圖5 材料表面碳化鉻分布之SEM影像

3-3 熱疲勞性質分析

圖6之OM影像展示了三組試片於熱疲勞試驗後V-notch處裂紋生成並向材料內延展之情形，三款合金分別分析了三個V-notch區域的裂紋進行量化，從量化的結果可以明顯看出，Dievar相較其他兩組試片展現了較優異的疲勞裂紋阻抗，其平均裂紋及最大裂紋長度皆較小，而DHA-World破裂之情形則較為顯著。



(a) H13

(b) DHA-World

(c) Dievar

圖6 熱疲勞裂紋OM影像

進一步以SEM進行微觀分析(圖7)可以看出，裂紋主要起始於由表面向內部生成之氧化區，此氧化區首先於熱循環過程中生成，後續熱循環所造成之熱應力會在氧化區造成應力集中，使微裂縫生成，並逐漸沿著氧化區域擴展。根據恆溫氧化試驗結果，Dievar具備較優異抗氧化性，這使得內氧化區難以生成，並抑制了表面裂紋的起始，因此其熱疲勞阻抗較佳。

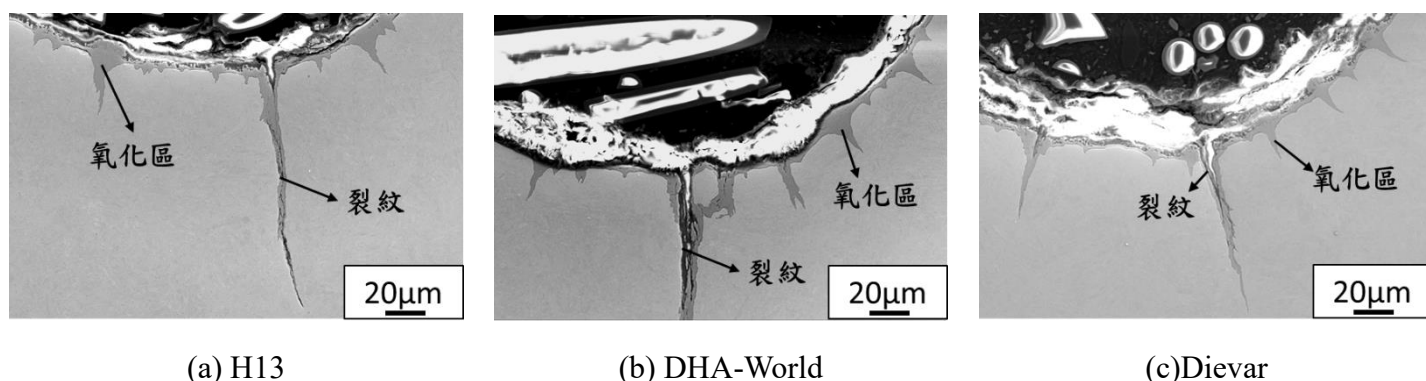


圖7 熱疲勞裂紋SEM影像

根據Malm和Norström所提出的模型[9] (式(1))，熱循環所誘發之塑性應變(ε_p)受到熱膨脹系數(α)、溫度(T)、蒲松比(ν)、降伏強度(σ)以及彈性模數(E)影響，較高的降伏強度及較小的彈性模數可產生較小的塑性應變，因此提升疲勞阻抗。表3整理了經由室溫及高溫拉伸試驗所量測三款合金之各項機械性質，三款合金於室溫皆展現相當之降伏強度及彈性模數，然而DHA-World於600°C具有顯著較低之降伏強度以及較高之彈性模數，這使得材料於熱疲勞試驗中產生較大的塑性變形並促進了疲勞裂紋的延展，因此造成較大之平均裂紋及最大裂紋長度，即便其抗氧化表現較H13優異。綜合以上結果可知，材料的抗氧化能力以及機械強度對於熱疲勞阻抗至關重要。

$$\varepsilon_p = \alpha(T_2 - T_1) - \left[\frac{(1 - \nu_2)\sigma_2}{E_2} + \frac{(1 - \nu_1)\sigma_1}{E_1} \right] \quad (1)$$

表3 三款合金室溫及600°C機械性質比較

合金	室溫降伏強度(MPa)	室溫彈性模數(GPa)	600°C降伏強度(MPa)	600°C彈性模數(GPa)
H13	1255	196	717	127
DHA-World	1227	201	603	155
Dievar	1255	195	783	125

4. 結論

熱作工具鋼於600 °C之恆溫氧化試驗中，增重速率主要由合金元素擴散至材料表面發生氧化之速率決定，添加重元素Mo可延緩合金元素的擴散速率，有效降低氧化增重速率，而添加V會促進碳化鈮的生成，此種碳化物容易氧化使得材料增重速率提升。熱疲勞裂紋主要從材料氧化區發生應力集中而起始破裂，因此材料強度以及氧化表現影響了材料的熱疲勞阻抗，抗氧化性越高越能減少材料表面氧化區的生成而抑制裂紋的起始，而材料強度越高則越能抵抗疲勞裂紋的擴展。

5. 誌謝

感謝榮剛材料科技股份有限公司的資金協助以及康永昌總經理支持本研究計畫，也感謝研發處鐘健銘主任及陳銘祥專員以及榮剛廠區內的人員協助實驗的進行。



6. 參考文獻

- [1] D. Klobčar, L. Kosec, B. Kosec, J. Tušek, Thermo fatigue cracking of die casting dies, *Engineering Failure Analysis*, 20 (2012) 43-53.
- [2] B.K. Kosec, L. Kosec, J. Kopač, Analysis of casting die failures, *Engineering Failure Analysis*, 8 (2001) 355-359.
- [3] L.Å. Norström, M. Svensson, N. Öhrberg, Thermal-fatigue behaviour of hot-work tool steels, *Metals Technology*, 8 (1981) 376-381.
- [4] X.-F. Guo, Y.-Y. Ni, J.-M. Gong, L.-Y. Geng, J.-Q. Tang, Y. Jiang, X.-K. Jia, X.-Y. Yang, Formation of G-phase in 20Cr32Ni1Nb Stainless Steel and its Effect on Mechanical Properties, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 30 (2017) 829-839.
- [5] J. Zhou, D.-s. Ma, H.-x. Chi, Z.-z. Chen, X.-y. Li, Microstructure and Properties of Hot Working Die Steel H13MOD, *Journal of Iron and Steel Research International*, 20 (2013) 117-125.
- [6] C.M.D. Starling, J.R.T. Branco, Thermal fatigue of hot work tool steel with hard coatings, *Thin Solid Films*, 308-309 (1997) 436-442.
- [7] V.A. Kovrigin, B.S. Starokozhev, S.A. Yurasov, Effect of oxidizing processes on crazing of die-casting molds, *Metal Science and Heat Treatment*, 22 (1980) 688-690.
- [8] P. Bruckel, P. Lamesle, P. Lours, B. Pieraggi, Isothermal Oxidation Behaviour of a Hot-Work Tool Steel, *Materials Science Forum - MATER SCI FORUM*, 461-464 (2004) 831-838.
- [9] S. Maim, L.Å. Norström, Material-related model for thermal fatigue applied to tool steels in hot-work applications, *Metal Science*, 13 (1979) 544-550.