
590 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板

Development of 590 MPa Grade Galvannealed Sheet Steels with Dual Phase Structure

飛山 洋一(Yoichi Tobiyama) 大沢 一典(Kazunori Osawa) 平田 基博(Motohiro Hir

要旨：

車体軽量化および耐衝撃特性の向上を目的として 590 MPa 級の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の開発を行った。焼き入れ性確保のため鋼中に 0.15% の Mo を添加することで、GA 製造プロセスにおいてもマルテンサイト組織が確保され、優れた耐衝撃特性が得られた。さらに、開発鋼は 30% の全伸び、降伏比の顕著な低下を示し、スポット溶接性も良好であった。Mo は焼鈍時に表面濃化しないため溶融めっき時のぬれ性を阻害せず、外観品質良好なめっきが得られた。また、鋼中の P 濃度が低いため生産性を損なうことなく合金化が可能であり、耐パウダリング性も良好であった。

Synopsis：

Kawasaki Steel has developed TS 590 MPa grade galvannealed sheet steels to reduce automobile's weight and improve anti-collision property of automotive bodies. Although the steels were heat-treated in the heat cycle of a continuous galvanizing line, in which quenching is difficult, favorable martensite phase was able to be obtained by Mo addition of 0.15% in conventional dual phase steels. Furthermore, the developed steels showed total elongation of 30%, apparent decrease in yield ratio and good spot weldability. Excellent surface quality of the coated steels was assured by good wettability by molten zinc during galvanizing, because no surface segregation of Mo occurred on the steel surface during recrystallization annealing. Powdering resistance of the galvannealed coatings was sufficient for automobile exterior panels. Low P content in steel, which did not retard galvannealing reaction, provided high productivity in continuous galvanizing lines.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Development of 590 MPa Grade Galvannealed Sheet Steels with Dual Phase Structure



飛山 洋一
Yoichi Tobiyama
技術研究所 表面処理
研究部門 主任研究員
(課長)



大沢 一典
Kazunori Osawa
技術研究所 薄板研究
部門 主任研究員 (主
席掛長)



平田 基博
Motohiro Hirata
本島製鉄所 冷間圧延
部長

要旨

車体軽量化および耐衝撃特性の向上を目的として 590 MPa 級の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の開発を行った。焼き入れ性確保のため鋼中に 0.15% の Mo を添加することで、GA 製造プロセスにおいてもマルテンサイト組織が確保され、優れた耐衝撃特性が得られた。さらに、開発鋼は 30% の全伸び、降伏比の顕著な低下を示し、スポット溶接性も良好であった。Mo は焼鈍時に表面濃化しないため溶融めっき時のぬれ性を阻害せず、外観品質良好なめっきが得られた。また、鋼中の P 濃度が低いため生産性を損なうことなく合金化が可能であり、耐パウダリング性も良好であった。

Synopsis:

Kawasaki Steel has developed TS 590 MPa grade galvannealed sheet steels to reduce automobile's weight and improve anti-collision property of automotive bodies. Although the steels were heat-treated in the heat cycle of a continuous galvanizing line, in which quenching is difficult, favorable martensite phase was able to be obtained by Mo addition of 0.15% in conventional dual phase steels. Furthermore, the developed steels showed total elongation of 30%, apparent decrease in yield ratio and good spot weldability. Excellent surface quality of the coated steels was assured by good wettability by molten zinc during galvanizing, because no surface segregation of Mo occurred on the steel surface during recrystallization annealing. Powdering resistance of the galvannealed coatings was sufficient for automobile exterior panels. Low P content in steel, which did not retard galvannealing reaction, provided high productivity in continuous galvanizing lines.

1 緒 言

近年、車体軽量化と衝突安全特性の確保は、自動車用鋼板開発の上で重要な課題となっている。軽量化の観点から、これまで優れたプレス成形を有する自動車用高張力鋼板が各種開発されており、中でもフェライト主相中にマルテンサイト組織を有する dual phase 鋼板 (DP 鋼) は、高延性を有しながら引張強度 590 MPa 以上が容易に得られ、低降伏比のために形状凍結性に優れるという特徴を有する^{1,2)}。また、近年重要視されてきた衝突安全特性という点からも、DP 鋼は同じ強度の他材との比較で高至み速度時における吸収エネルギーが大きいことが示されており^{3,4)}、安全性を確保した上で軽量化が実現できる材料として今後さらに DP 鋼の需要の伸びが期待されている。

一方で、車体防錆という観点からこれまで各種 Zn 系めっき鋼板が開発実用化されており、低廉で高耐食性を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) は自動車用表面処理鋼の主流になっている。しかしながら、所望の機械的特性を得るための母材の組織制御、合金元素添加は、GA の製造上いくつかの問題を引き起こす。

本報では、優れた衝突安全特性を有する 590 MPa 級 DP 鋼板を素材とした GA 製造に関する冶金学的解決法および開発鋼の各種性能について述べる。

2 開発上の技術課題および製造原理

2.1 合金化溶融亜鉛めっき製造ヒートサイクルにおける DP 組織制御

開発にあたっての解決すべき課題の一つは、GA 製造のヒートサイクルにおける DP 組織の確保である。Fig. 1 には、冷延鋼板製造および GA 製造のヒートサイクルの違いを示す。冷延鋼板の場合、DP 組織は焼鈍工程において 2 相域からマルテンサイトを得るために Ms 点直下まで急冷することによって得られる。これに対して GA 製造工程は、焼鈍に引き続いて 460°C 近傍で溶融亜鉛浴への浸漬、さらに引き続いて行われる 500°C 近傍での合金化処理という Ms 点より高温での熱履歴を含んでいる。また、焼鈍とめっき以降の工程は CGL 内で連続的に処理されるため、連続焼鈍炉で実用化されている焼鈍炉内での水冷などの急冷法が使用できない。したがって、GA 製造においては冷延鋼板製造の場合と比べて焼鈍後の平均冷却速度が小さくなり、冷延鋼板と同一組成の素材を使って GA を製造

* 平成 11 年 5 月 11 日原稿受付

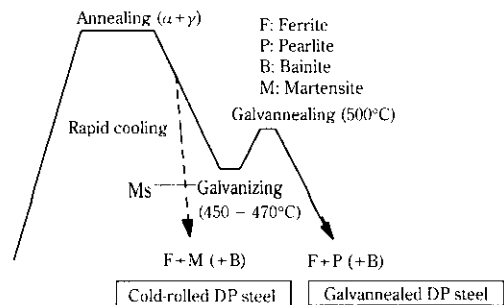


Fig. 1 Schematic illustration showing typical heat cycles of a cold-rolled dual phase steel and a galvanized dual phase steel

した場合には DP 組織が得られにくくなるため機械的特性が劣化するという問題が生じる。

本開発にあたっては、GA 特有のヒートサイクル上の問題について鋼中成分の再設計による解決を試みた。冷延 DP 鋼においては、マルテンサイト組織を得るための臨界冷却速度 CR と合金量との間には、たとえば次式の関係があることが知られている。

$$\log CR (^{\circ}C/s) = 3.95 - 1.73 \text{ Mn eq.}$$

$$\text{Mn eq. (mass\%)} = \text{Mn} + 0.26 \text{ Si} + 3.50 \text{ P} + 1.30 \text{ Cr} + 2.67 \text{ Mo (mass \%)}$$

冷延 DP は、臨界冷却速度として約 $5^{\circ}C/s$ で製造されているのに対して、GA の場合には平均冷却速度は $0.5 \sim 1.0^{\circ}C/s$ と小さくなり、 $\text{Mn eq.} = 2.3 \sim 2.4\%$ に相当する。しかしながら、過剰な Mn 添加はめっき工程における溶融亜鉛とのぬれ性を阻害する要因となるため、添加量が制限される。したがって、GA 製造にあたっては Mn 以外の元素による焼入れ性確保が必要となる。

2.2 めっき時のぬれ性確保および合金化速度の適正化

Si などのように鉄との比較で平衡酸素分圧の低い鋼中添加元素は、焼鈍時に添加元素が選択酸化により鋼板表面に濃化し、表面に生成した酸化物が溶融亜鉛とのぬれ性を阻害することが知られている⁹⁾。ぬれ性が劣化した場合には、めっき鋼板上でピンホール状に亜鉛をはじいたいわゆる「不めっき」が発生し外観品質上の問題となるため、Mn に代わる元素として Si, Cr などの元素は溶融亜鉛めっき鋼板には不適となる。

P は、Si, Cr などに比べると平衡酸素分圧は相対的に高く鋼中添加によるめっきのぬれ性には悪影響を及ぼさないことが予想される。しかしながら、粒界偏析元素である P は合金化処理時のフェライト粒界からの鉄の溶融亜鉛中への拡散を阻害し、合金化速度を著しく低下させることが報告されている⁶⁻⁸⁾。GA の合金化の遅延は、生産性の低下さらには合金化温度の上昇による耐パウダリング性などのめっき密着性の劣化といった品質上の問題を招く。

今回、焼き入れ性確保のため過剰な Mn に代わって Mo 添加の効果²⁾を調査したところ、以下に示す優れた機械的特性およびめっき特性が得られた。

3 開発鋼の材質特性およびめっき特性

3.1 機械的特性および溶接性

Fig. 2 に、実験室で溶製した 0.08%C-2.0%Mn 鋼の機械的特性に及ぼす Mo 添加量の影響を示す。その結果、Mo 添加により降伏比

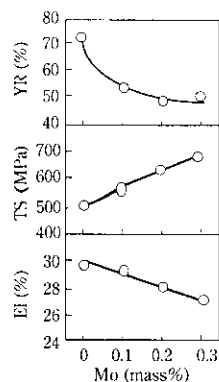


Fig. 2 Effect of Mo content on mechanical properties (without temper-rolling)

Table 1 Chemical compositions of the developed steel

C	Mn	P	S	Al	Mo
0.080	2.00	0.010	0.005	0.042	0.15

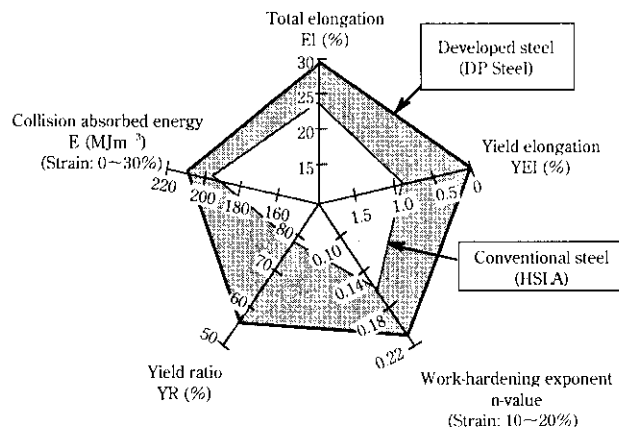


Fig. 3 Mechanical properties of the developed steel

の低い鋼板が得られることが判明した。Table 1 に開発鋼の成分を、また Fig. 3 に機械的特性を析出強化鋼 (HSLA 鋼) との比較で示す。0.15% 程度の微量の Mo 添加により、従来鋼に比べ降伏比で 30% の高い全伸びが実現できた。歪み速度が $10^3 s^{-1}$ における耐衝撃特性は、組織強化鋼である本開発鋼の方が優れている。

Fig. 4 にスポット溶接を行った時のナゲット径およびボタン径を、また溶接部の強度として十字引張荷重、引張剪断荷重を溶接電流との関係で示す。ナゲット径は、図中に示す溶着のない適正溶接電流範囲で JIS A 級基準以上であった。また、引張剪断荷重も同溶接電流範囲で JIS A 級基準を大きく超え、十字引張荷重は引張剪断荷重の 50% 以上であり、良好なスポット溶接性が示された。

Photo 1 に、開発鋼の組織を HSLA 鋼との比較で示す。GA 製造のため $450 \sim 500^{\circ}C$ の範囲での熱履歴を受けたにもかかわらず、開発鋼の組織における第 2 相は大部分がマルテンサイトからなる典型的な DP 鋼の組織となっている。

3.2 合金化溶融亜鉛めっき皮膜特性

GA 製造プロセスにおいては、めっきに先だって再結晶焼鈍が行われる。前述のように易酸化性である鋼中成分元素は、鉄にとって

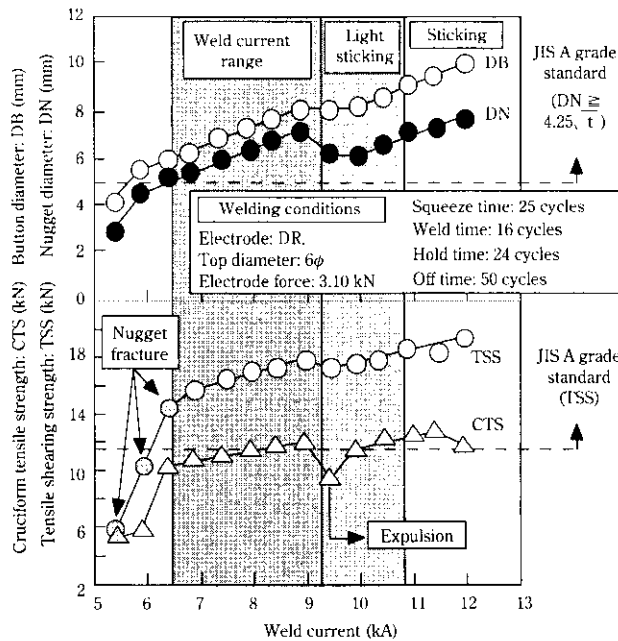


Fig. 4 Nugget diameter and tensile strength of the developed steel in spot welding (Thickness: 1.4 mm)

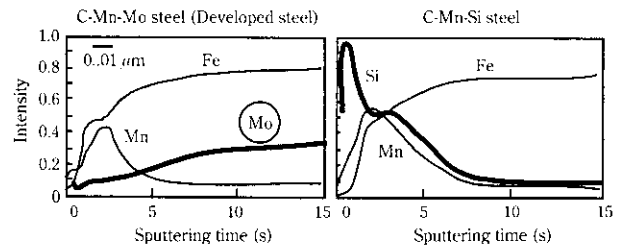


Fig. 5 GDS profiles of the annealed steel surfaces

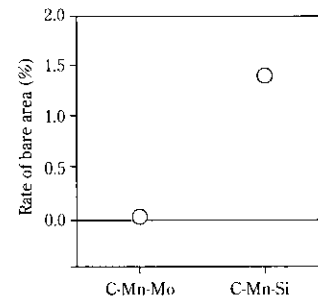


Fig. 6 Rate of bare surface area of the galvanized steels

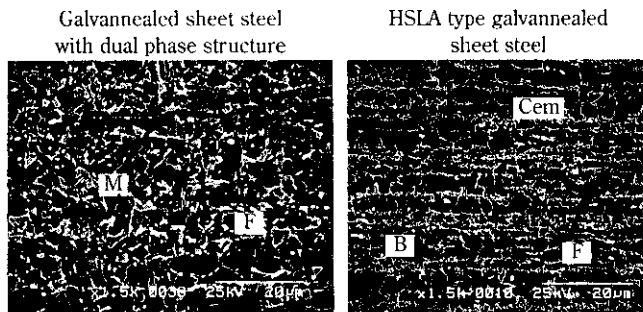


Photo 1 SEM micrographs of TS: 590 MPa grade sheet steels

還元雰囲気である焼鈍工程においても選択酸化により鋼板表面に濃化し溶融亜鉛とのぬれ性を阻害する。今回、開発鋼の焼鈍時の表面濃化挙動について調査した。

Fig. 5 には、グロー放電分光分析により焼鈍材の表面をスパッタした時の深さ方向の元素分布を調査した結果を、Si 添加鋼との比較で示す。開発鋼の焼鈍材表面では Mo の濃化はまったく見られないのに対し、Si 添加鋼では鋼板最表層において濃化が見られる。また、めっき性の指標として実際に溶融亜鉛めっきを行った時の不めっき面積率を測定した。結果を Fig. 6 に示す。開発鋼には不めっきの発生はまったくなく、めっき鋼板は美麗な表面外観を呈したが、Si 添加鋼には不めっきが発生した。

次に、一般に合金化遅延元素として知られている P 添加鋼との比較で、開発鋼の合金化挙動を調査した。Fig. 7 には、付着量 60 g/m² の溶融亜鉛めっき鋼板を 490°C で合金化した時の、めっき層の Fe 含有率と合金化時間との関係を示す。P 添加鋼の合金化は遅く、GA 製造のために数十秒の合金化時間が必要である。一方、開発鋼の合金化速度は軟鋼と同程度であり、約 10 s で合金化が完了した。

自動車用めっき鋼板がプレス加工される時、めっき層が粉状に剥

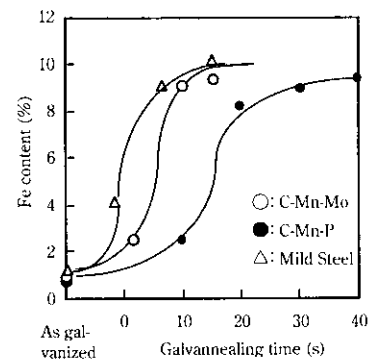


Fig. 7 Influence of substrate chemistry on Fe content of the coatings during galvannealing

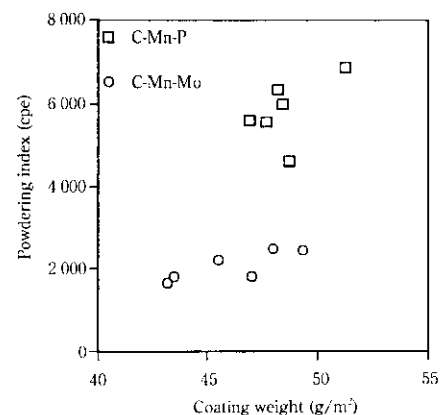


Fig. 8 Powdering resistance of the galvanized steels

離するパウダリングが問題視されている。開発鋼の耐パウダリング性を P 添加鋼との比較で調査した結果を Fig. 8 に示す。なお、耐パウダリング性は、鋼板に曲げもどし試験を行いテープ剥離した剥

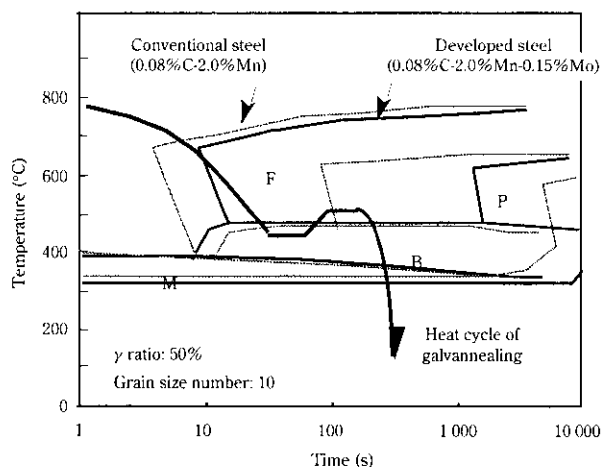


Fig. 9 CCT diagram for the developed steel and the heat cycle of hot-dip galvannealing

離 Zn 量を蛍光 X 線で測定する方法で調べた。開発鋼の剥離量は同一付着量の比較材の 1/2 以下であり、優れた耐パウダリング性が見られた。

4 考 察

4.1 Mo 添加による機械的特性改善機構

2 章で述べたように、GA のヒートサイクルにおいても十分な焼き入れ性を確保するために従来鋼以上の合金元素の添加が要求された。Mn の過剰な添加によるめっき性阻害を考慮し Mo を 0.15% 添加したところ、典型的な DP 組織と良好な機械的特性が得られた。この原因を考察するために、2 相域焼鈍中の γ 相中への各元素の濃化量を平衡状態にあるとして熱力学平衡計算ソフト Thermo-Calc により算出し、これを用いて CCT カーブを求めた。結果を Fig. 9 に示す。Mo の添加によりフェライトに加えて、パーライト変態のノーズが長時間側にシフトする。つまり Mo 添加鋼では、合金化時にパーライト変態のノーズに再び突入することを回避でき、マルテンサイトを主体とした第 2 相が安定して創製できたものと考えられる。

Table 2 Standard Gibbs free energy of formation of various oxides at 727°C⁹⁾

Elements	Standard Gibbs free energy (kJ/mol)
Cr ₂ O ₃	-864.0
Mn ₃ O ₄	-1 041.0
MoO ₂	-409.4
SiO ₂	-731.2

4.2 開発鋼のめっきおよび合金化挙動の特徴

開発鋼では、Mo の焼鈍時における表面濃化が見られず良好なめっき性が確保された。Table 2 に示す熱力学データ⁹⁾からも、Mo 酸化物は Cr, Mn, Si の酸化物に比べると標準生成自由エネルギーが高く、また鋼中への添加量も 0.15% と少量であるため表面濃化が顕在化しなかったものと考えられる。

合金化挙動の調査から、開発鋼の合金化速度は軟鋼と同等であることがわかり、合金元素 Mo, Mn に P のような合金化遅延効果がないことが示された。このため、実操業においても合金化時間確保のためにラインスピードを低下させるといったことなく製造可能であり、生産性の観点からも有利である。

また、耐パウダリング性は合金化温度が高くなると劣化することが報告されている^{10, 11)}。開発鋼は合金化遅延がないため必要以上に高温で合金化する必要がなくなり、良好な耐パウダリング性を維持できるものと考えられる。

5 結 言

車体軽量化および耐衝撃特性の向上を目的として 590 MPa 級の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の開発を行い、以下の結果を得た。

- (1) 焼き入れ性確保のため従来の DP 鋼に 0.15% の Mo を添加することで、GA 製造プロセスにおいてもマルテンサイト組織が確保された。
- (2) 開発鋼は優れた耐衝撃特性を有し、30% の全伸び、降伏比の顕著な低下を示した。また、スポット溶接性も良好であった。
- (3) Mo は焼鈍時に表面濃化しないため溶融めっき時のぬれ性を阻害せず、めっきのない外観品質良好なめっきが得られた。
- (4) 鋼中の P 濃度が低いため合金化の遅延は起こらず、生産性を損なうことなく合金化ができた。耐パウダリング性も自動車外板用として問題ない水準であった。

参 考 文 献

- 1) 入江敏夫、橋口耕一、佐藤 進、小西元幸、高橋 功、橋本 修：鉄と鋼, **66**(1980), A205
- 2) 今中 誠、岡田 進、森田正彦、加藤俊之、喜安哲也、花沢利健：材料とプロセス, **7**(1994), 761
- 3) 三浦一哉、高木周作、加藤俊之、松田 修、谷村貞治：まてりあ, **35**(1996), 570
- 4) 高木周作、三浦一哉、古君 修、小原隆史、加藤俊之、谷村貞治：鉄と鋼, **83**(1997), 748
- 5) 広瀬祐輔、戸川 博、住谷次郎：鉄と鋼, **68**(1982)6, 665
- 6) 中山元宏、金丸辰也、岸田宏司：鉄と鋼, **66**(1980), S1015
- 7) 西本昭彦、稲垣淳一、中岡一秀：鉄と鋼, **72**(1986)8, 989
- 8) 高田 寿、須藤正俊、塚谷 一郎、高井伝榮、長谷 明、辻 邦夫：鉄と鋼, **68**(1982)9, 1397
- 9) I. Barin and O. Knacke: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", (1973) [Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg und Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf]
- 10) 中森俊夫、坂根 正、須藤 忠三、渋谷敦義：鉄と鋼, **77**(1991)7, 963
- 11) 浦井正章、有村光史、寺田 誠、山口雅彦、堺 裕彦、野村伸吾：鉄と鋼, **77**(1991)7, 971