

車体軽量化に貢献する 合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板の開発*

川崎製鉄技報
35 (2003) 1, 33-37

Development of High Strength Galvanized Sheet Steels



京野 一章
Kazuaki Kyono

技術研究所
表面処理研究部門
主任研究員(部長補)



加藤 千昭
Chiaki Kato

技術研究所
表面処理研究部門長・
工博



坂田 敬
Kei Sakata

技術研究所
薄板研究部門長・
工博

要旨

自動車車体の軽量化と防錆力強化のために高強度鋼板を素材とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板の必要性が高まっている。自動車車体技術の発展を支えるために、このようなニーズに対応し、川崎製鉄では各強度レベルの、多様な種類の合金化溶融亜鉛めっき (GA) 高強度鋼板の開発を進めてきた。めっき性を阻害しない Mo を添加することにより、GA 製造プロセスにおいてもマルテンサイト組織を確保することができた。その結果、優れた表面品質の低降伏比型 (dual phase 鋼) の合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板を開発した。低 C 当量設計とすることにより、溶接性に優れた高降伏比型 (析出強化鋼) の合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板を開発した。低 P 含有率化することにより、GA 製造プロセスにおける高速化を維持しながら、優れた耐パウダリング性を有する合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板を開発した。

Synopsis:

Kawasaki Steel has developed various kinds of high strength galvanized sheet steels to reduce weight and improve the corrosion resistance of automotive bodies. In this paper, the line-up and properties of these steels are introduced. For the dual phase type steel, molybdenum addition is preferred to maintain martensite phase in the heat cycle of continuous galvanizing lines. Excellent surface quality of the galvanized steels is assured by good wettability of molten zinc because of no surface segregation of molybdenum during recrystallization annealing. Low carbon equivalent of the HSLA type steel is developed to obtain excellent weldability. Low phosphorus content in the steels provides good powdering resistance of galvanized coatings and high productivity in continuous galvanizing lines.

1 緒 言

地球環境問題への対応から自動車車体の軽量化が、また、安全特性への関心の高まりから車体の耐衝突特性の向上が、自動車メーカーの重要な課題となっている。これらの課題に対して車体設計の工夫とともに、使用する鋼材の高強度化も有効な手段である。そのために、各種の強度レベルの高強度鋼板が開発され、また、同じ強度レベルでも特徴を有する各種の高強度鋼板が開発されつつある。

一方、車体寿命の延長もまた重要な課題であり、そのために表面処理鋼板が多用されている。合金化溶融亜鉛めっき鋼板は優れた塗装後耐食性と総合的な品質バランスの良さから、自動車用表面処理鋼板の主流となっている。

したがって、合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板のラインナップが必要となるが、その実現のためにはいくつかの技術的課題が残されていた。

第一には、高強度化のために鋼中に添加される元素の中、Si や

Mn, Cr などは焼鈍中に表面濃化するために、溶融亜鉛めっき性を阻害することが知られている^{1,2)}。

第二には、鋼中に添加される元素の中、P や Si は合金化反応を遅滞させることが知られている³⁻⁵⁾。合金化反応の遅滞は生産性の低下を招くだけでなく、高温合金化による耐パウダリング性の劣化という品質問題を引き起こす。

第三には、合金化溶融亜鉛めっき製造プロセスにおける、特有のヒートサイクルにより、めっきされていない鋼板とは異なる組織となってしまう。たとえば、dual phase 型高強度鋼板はフェライトとマルテンサイトの複合組織からなるために、590 MPa 以上では優れた伸び特性を示す^{6,7)}。このような組織を得るためには、焼鈍後、MS (martensite transformation starting) 点以下に急速冷却する必要がある。合金化溶融亜鉛めっき製造プロセスのヒートサイクルを Fig. 1 に示す。図から分かるように、焼鈍後、460°C 前後の溶融亜鉛めっき浴に浸漬され、さらに 500°C 前後にて合金化熱処理されるので、急速冷却することができない⁸⁾。このプロセスでは、通常の dual phase 型高強度用組成の鋼板ではマルテンサイトを得ることができず、パーライト組織となってしまう。

本論文では、上記の課題を克服するための合金化溶融亜鉛めっき

* 平成14年10月3日原稿受付

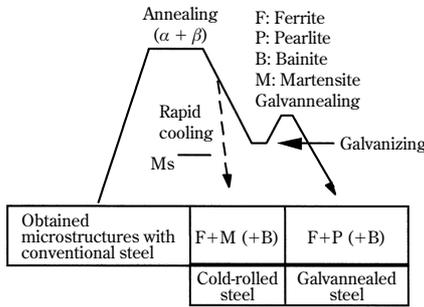


Fig. 1 Typical heat cycles of a cold rolled steel and a galvanized steel, showing the difference in the microstructures

高強度鋼板の開発の考え方と、合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板ラインナップおよび特徴ある製品について述べる。

2 合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板の開発の考え方

2.1 合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板の強化元素

鋼の高強度化のための方法としては、(1) Si, Mn, P などによる固溶強化, (2) Ti や Nb の炭化物, 窒化物による析出強化, (3) 結晶の微細化, (4) マルテンサイトやベイナイトによる組織強化が知られている。いずれの強化方法を利用するにしても, Si や Mn, P などの元素の添加が必要である。Table 1 に酸化物生成自由エネルギーを示す⁹⁾。鉄よりも易酸化性の元素は再結晶焼鈍時に選択酸化され、鋼板表面に濃化しやすい。これらの表面濃化物により、鉄と溶融亜鉛との濡れ性が阻害されるために、めっき性が劣化する可能性がある^{1,2)}。特に、Si は表面濃化しやすく、めっき性を阻害しやすいために、強化元素としては不適切である。Mn もまた表面濃化するが、結晶粒界に偏在する傾向があり、Si よりはめっき性を阻害しにくい。そこで、合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板には必要最小限の Mn を活用することとした。P の酸化性は鉄に近いために、焼鈍時の表面濃化を避けることは可能である。しかし、一般的な製造プロセスでは地鉄結晶粒界に偏析することにより、合金化反応を遅滞させることが知られている³⁻⁵⁾。そこで、極低炭素鋼における P の優れた固溶強化能を活用する場合には、実用上大きな問題のない必要最小量を添加することとした。また、他の強化方法の場合には P の添加を避けることとした。P の添加抑制は溶接性改善にも有効である。以上の元素のみでは必ずしも十分な強化能が得られるとは限らないために、新たな強化元素、強化方法を検討した。

2.2 合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板の組織制御

1 章でも述べたように、合金化溶融亜鉛めっき製造プロセスにお

Table 1 Standard Gibbs free energy of oxide formation at 727°C⁹⁾

Elements	Standard Gibbs free energy (kJ/mol-O ₂)
Cr ₂ O ₃	-580
Mn ₃ O ₄	-586
MoO ₂	-420
SiO ₂	-730
P ₄ O ₁₀	-469
FeO	-423

いては、通常の dual phase 型高強度用組成の鋼板では dual phase 型高強度鋼板を得ることはできない。dual phase 鋼においてマルテンサイト組織を得るための臨界冷却速度 CR と添加元素の影響を問わず Mn 当量に関して式 (1), (2) が知られている⁸⁾。

$$\log CR(^{\circ}C/s) = 3.95 - 1.73 Mn \text{ eq.} \dots\dots\dots (1)$$

$$Mn \text{ eq. (mass\%)} = Mn + 0.26 Si + 3.50 P + 1.30 Cr + 2.67 Mo \text{ (mass\%)} \dots\dots\dots (2)$$

冷間圧延鋼板の製造プロセスにおける冷却速度はおよそ 5°C/s に対して、合金化溶融亜鉛めっき製造プロセスにおいては、およそ 0.5-1.0°C/s と見積もられる。したがって、マルテンサイト組織を得るための Mn 当量をおよそ 2.3~2.5% に増加させる必要がある。しかし、単純に Mn 添加量を増加させた場合には、Mn の表面濃化によるめっき性劣化を引き起こす恐れがある。したがって、dual phase 型合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板を開発する場合には、Mn 当量を増加させて臨界冷却速度を引き下げる新たな元素が必要となる。

2.3 合金化溶融亜鉛めっき鋼板における Mo 添加

合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板における Mo 添加が機械的特性におよぼす影響を Fig. 2 に示す⁷⁾。Mo 添加により降伏比の低い鋼板、すなわち dual phase 型の合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板を得られることが分かる。合金化溶融亜鉛めっき製造プロセスにおける、従来鋼と Mo 添加鋼の計算 CCT ダイアグラムを Fig. 3 に示す⁸⁾。Mo 添加により、パーライト変態ノーズを長時間側にシフトさせて回避することができ、マルテンサイトを主体とした第 2 相が生成することが理解できる。

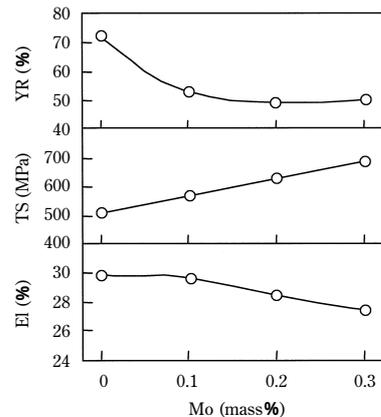


Fig. 2 Effect of Mo content on mechanical properties of 0.08 mass% C-2.0 mass% Mn steel

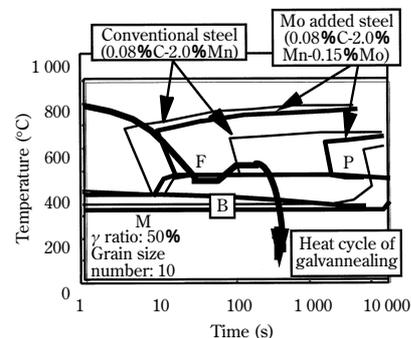


Fig. 3 CCT diagram for conventional and Mo added steel and heat cycle of hot-dip galvannealing

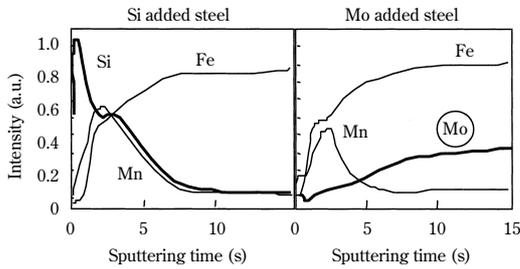


Fig. 4 GDS profiles of Si and Mo added steel surfaces after annealing

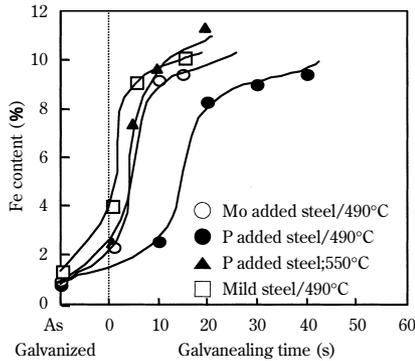


Fig. 5 Influence of substrate chemistry on galbanning behavior

2.4 合金化溶融亜鉛めっきに及ぼす Mo の影響

Mo 添加鋼と Si 添加鋼の焼鈍後の表面濃化状態を GDS により調査した結果を Fig. 4 に示す。Si 添加鋼では Si の著しい表面濃化が認められるのに対し、Mo 添加鋼では Mo の濃化はまったく認められない。Table 1 に示したように、Mo の酸化物生成自由エネルギーが低く、焼鈍時にも選択酸化されないためである。

Mo 添加鋼と P 添加鋼および軟鋼の合金化挙動調査結果を Fig. 5 に示す。合金化温度 490°C の P 添加鋼では合金化の著しい遅滞が認められる。合金化温度 490°C の軟鋼と同等の合金化速度を P 添加鋼で得るためには 550°C まで高温化する必要がある。このような高温合金化は耐パウダリング性の劣化を引き起こす。一方、Mo 添加鋼では合金化の遅滞は認められず、軟鋼とほぼ同等の合金化速度であった。すなわち、高い生産性と優れた耐パウダリング性を両立させることができる。

3 合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板の特性

3.1 合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板のラインナップ

川崎製鉄が開発した合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板を強化方法、規格とともに Table 2 に示す。TS レベル 980 MPa 級までの各種の強化タイプの合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板がラインナップされている。

強度レベルとプレス成形性の指標としての全伸びとの関係を、強化方法別に分類して Fig. 6 に示す。いずれの強化方法であっても強度の増加により全伸びは低下するが、dual phase 型高強度鋼の伸び特性が優れている。

3.2 Dual Phase 型 590 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板

新たに開発した dual phase 型 590 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板の鋼成分を Table 3 に示す。機械的特性を従来の HSLA 鋼と比較して Fig. 7 に示す。Mo を 0.15% 含有した開発鋼は従来の HSLA 鋼と比較して、降伏比が低く、伸び特性に優れ、衝撃吸収特性にも優れている^{10,11)}。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板はプレス加工時にパウダリングと呼ばれるめっき剥離問題を生じる場合がある。開発鋼のパウダリング性を従来の P 含有鋼と比較して Fig. 8 に示す。縦軸の powdering index は 90° 曲げ - 曲げ戻し試験後の剥離テープを蛍光 X 線により測定した剥離 Zn 強度である。開発鋼は合金化が阻害されておらず、

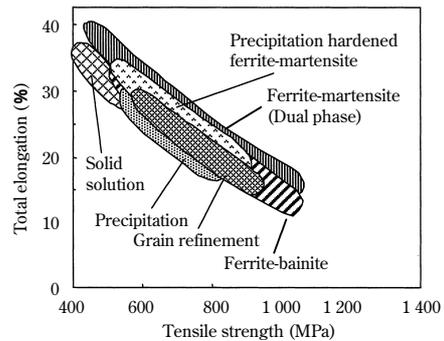


Fig. 6 Relationship between tensile strength and elongation of high strength galvanized steels

Table 2 The Japan Iron and Steel Federation standard and hardening mechanism of typical high tensile strength galvanized sheet steels produced by Kawasaki Steel

TS grade (MPa)		JISF standard	Kawasaki Steel standard	Hardening mechanism
440	Hot-rolled galvanized	JAH440W, JAH440R	RASAP440, RAAPFH440	C, Mn alloyed solid solution hardening
	Cold-rolled galvanized	JAC440W, JAC440P	RACHRX440, RACHLY440	C, Mn alloyed solid solution hardening C, Mn, P alloyed solid solution hardening Martensitic transformation hardening (Dual phase)
590	Hot-rolled galvanized	JAH590R	RAAPFH590	Low C, Ti, Nb-added precipitation hardening
	Cold-rolled galvanized	JAC590R	RAAPFC590, RACHLY590	Low C, Ti, Nb-added precipitation hardening Martensitic transformation hardening (Dual phase)
780	Cold-rolled galvanized	—	RAAPFC780, RACHLY780	Ti, Nb-added precipitation hardening Martensitic transformation hardening (Dual phase)
980	Cold-rolled galvanized	—	RACHLY980	Martensitic transformation hardening (Dual phase)

Table 3 Chemical compositions of the substrate (mass%)

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

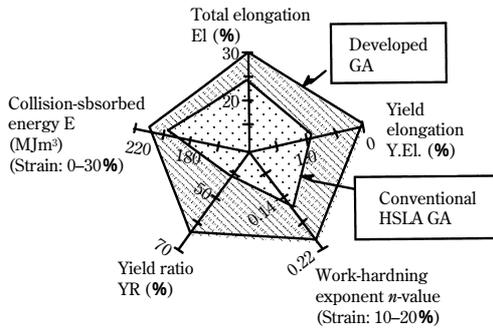


Fig. 7 Comparison of mechanical property between the developed 590 MPa grade GA and convention HSLA type GA

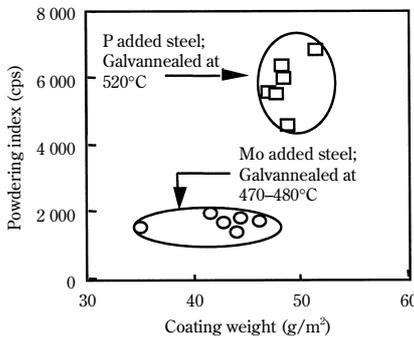


Fig. 8 Comparison of powdering resistance between the developed 590 MPa grade GA and conventional 590 MPa GA

優れた耐パウダリング性を示している。従来の P 含有鋼は合金化が遅滞するために、開発鋼と同等の生産性を得るためには高温合金化が必要となり、パウダリング性の劣化が著しい。

3.3 HSLA 型 590 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板

従来の HSLA 型 590 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板では、めっき性を阻害する Si や Mn, Cr などの添加元素を低減させる必要があることから、C の固溶強化能を活用するために比較的 C 含有率の高い中炭素鋼が用いられてきた¹²⁾。したがって、溶接部の継ぎ手特性は必ずしも十分とは言えなかった。今回、Ti や Nb の炭化物を最適化した析出強化を活用することにより、C 含有率の低い低炭素鋼をベースとした新しい HSLA 型 590 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板を開発した。開発鋼の溶接特性を C 当量の高い従来鋼と比較して Fig. 9 に示す。延性比は十字引張荷重と引張剪断荷重との比であり、C 等量の高い従来鋼では低い延性比を示した。C 等量の低い開発鋼では極めて高い延性比が得られ、優れた溶接継ぎ手特性を示した。P を含有しておらず、合金化が容易なために、耐パウダリング性も優れている。

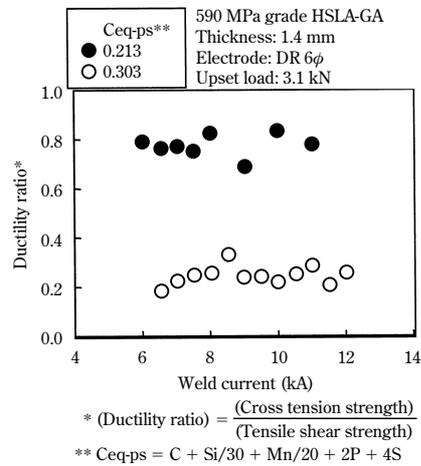


Fig. 9 Influence of C content in the 590 MPa grade GA steels on strength of spot welding

3.4 780, 980 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板

590 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板の知見を発展させ、低 C 当量化設計することにより、溶接特性とめっき品質に優れた 780 MPa, 980 MPa 級の合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板も品揃えしている。

3.5 Dual Phase 型 440 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板

自動車車体の各種パネル部位には 340 MPa 級の合金化溶融亜鉛めっき鋼板がすでに多数実用化されている。車体軽量化のために、これらの 440 MPa 級化が試行されているが、降伏強度が高く、プレス成形性の課題があった。新しく開発した dual phase 型 440 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板の機械的特性を従来のセミ極低炭素鋼と比較して Table 4 示す。開発鋼は降伏強度が低く、伸び特性に優れ、また、高い焼き付け硬化性 (BH 性) を示している。車体に適用した場合には、低降伏強度による成形性の向上が期待される。また、塗装時の焼き付けにより降伏強度が上昇するので、耐デント性の向上や衝撃吸収特性の向上が期待される。

3.6 高 r 値型 440 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板

従来の析出強化型 440 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板は r 値や伸び特性は必ずしも十分ではなく、難成形部品に適用することは困難であった。深絞り性を要求される場合には高 r 値と高伸び特性が同時に必要となる。この場合には、極低炭素 IF 鋼化と P 添加が必要となるが、P 添加は合金化の遅滞、ひいては耐パウダリング性劣化の課題があった。新しく開発した高 r 値型 440 MPa 級合金化溶融亜鉛めっき鋼板は極低炭素 IF 鋼をベースとすることにより伸び特性を確保し、高 r 値と耐パウダリング性を両立可能な適度な P 添加量とした。開発鋼の r 値 - 伸びバランスを比較鋼とともに Fig. 10 に示す。開発鋼は高い伸び特性と r 値が両立しており、難成形部品における優れた成形性が期待される。

Table 4 Mechanical properties of TS 440 MPa grade galvannealed steels

	YP (MPa)	TS (MPa)	El (%)	YR (%)	Y.El. (%)	BH (MPa)
Developed steel (Dual phase)	267	442	37	60	0	60
Conventional steel (Semi ultra low C)	295	450	34	66	0	0

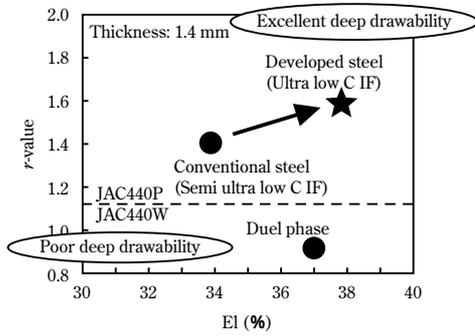


Fig. 10 Balance of r -value and elongation of TS 440 MPa grade galvanized steel

4 結 言

自動車車体の軽量化と安全性の向上, 車体の防錆性向上のために, 各強度レベルの特徴ある合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板を開発した。

- (1) TS レベル 980 MPa 級までのラインナップを描えた。
- (2) Mo は焼鈍時に表面濃化せず, めっき性を阻害しないため, 合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板には有用な元素である。
- (3) Mo 添加により, dual phase 型合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板を開発した。TS590MP 級の例では, 優れた伸び特性 30% と優れた溶接特性を有している。
- (4) 低 C 当量設計により, 溶接特性に優れた新しい HSLA 型合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板を開発した。
- (5) Mo 添加や P 添加のミニマム化により, 生産性を阻害せず, 耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板の製品群を開発した。

参 考 文 献

- 1) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 68(1982)6, 665
- 2) 加藤千昭, 関根輝幸, 海野 茂, 山下孝子, 望月一雄, 増田正純: 材料とプロセス, 7(1994), 1511
- 3) 中山元宏, 金丸辰也, 岸田宏司: 鉄と鋼, 66(1980), S1015
- 4) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, 72(1986)8, 989
- 5) 高田 寿, 須藤正俊, 塚谷一郎, 高井伝栄, 長谷 明, 辻 邦夫: 鉄と鋼, 68(1982)9, 1397
- 6) 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
- 7) 今中 誠, 岡田 進, 森田正彦, 加藤俊之, 喜安哲也, 花澤利健: 材料とプロセス, 7(1994), 761
- 8) 飛山洋一, 大沢一典, 平田基博: 川崎製鉄技報, 31(1999)3, 181
- 9) 鉄鋼便覧 (第 3 版), (1980), [日本鉄鋼協会]
- 10) 三浦一哉, 高木周作, 加藤俊之, 松田 修, 谷村真治: までりあ, 35(1996), 570
- 11) 高木周作, 三浦一哉, 古君 修, 小原隆史, 加藤俊之: 鉄と鋼, 83(1997), 748
- 12) 安田 顕, 古君 修, 清野芳一: 川崎製鉄技報, 32(2000)1, 1