Silicon 低減型高強度溶融亜鉛めっき鋼板の開発

池 廣 燮¹ 金 容 熙¹ 尹 在 植^{2,*1} 後 藤 正 治³ 金 炳 日^{4,*2}

¹現代ハイスコ

²韓国基礎科学支援研究院順天センター

³秋田大学工学資源学部材料工学科

⁴順天大学材料金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 10 (2009), pp. 816–821

© 2009 The Japan Institute of Metals

Development of Low Silicon Galvannealed TRIP Steel with High Strength

Kwang Sub Chi¹, Yong Hee Kim¹, Jae Sik Yoon^{2,*1}, Shoji Goto³ and Byung Il Kim^{4,*2}

¹Hyundai Hysco, Dangjin Works 313, Donggok-ri, Songsan-Myeon, Dangjin-gun, Chungnam 343–831, Korea

²Korea Basic Science Institute Suncheon Center, Suncheon 540–742, Korea

³Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010–8502

⁴Department of Material Science and Metallurgical Engineering Suncheon National University, Suncheon 540–742, Korea

Hot-dip galvanized sheet (GA) were developed from the automotive industry. It has high strength of 590 MPa grade in tensile strength. However, in order succeeds from automobile industry, the microstructure and galvannealing behavior of galvanized TRIP steel sheets must be strictly controlled. The metal where the silicon content is high has problems with weld-ability, zinc coating and reduction of retained austenite volume fraction after galvannealing process. The main purpose of this study is to solve the problem as indicated above.

(Received February 12, 2009; Accepted July 2, 2009)

Keywords: trip steel, microstructure, retained austenite, high strength

1. 序 論

最近自動車の燃費と排気ガスに対する規制が強化されることになり、自動車軽量化のための技術開発がいつそう加速化している。特に自動車車体の軽量化、防錆性と材料の選択的な側面から延伸性重視型の代表鋼である残留オーステナイト変態誘起塑性鋼 (Trip Steel) を母材とする高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の開発が進んでいる。変態誘起塑性鋼板は高温のオーステナイト領域でオーステナイト組織を生成させた後、400℃程度の温度でベイナイト変態熱処理を行うと、炭素が未変態オーステナイト相に濃化されて、常温でも安定した残留オーステナイト組織が得られるようにした鋼板である¹⁻³⁾。このように常温で残留するオーステナイト相は、加工時に硬質のマルテンサイト組織に変態しながら材料の塑性変形を大きくして強度と成形性を同時に満足させる役割をする⁴⁻⁶⁾。しかし、この素材開発で問題となるのはフェライト、ベイナイト変態の進行によって未変態オーステナイト相に濃化されたCをセメントライトとして析出させないことが重要であり、これを抑制するために添加されているSiが母材鋼板と溶融亜鉛の湿潤性 (Wettability) を劣化させ、非め

っきを起こすと同時に合金化を遅らせる作用をするのである。必要な合金化を果すために合金化温度を高めると、セメントライトの析出が促進されて Trip 現象に必要なオーステナイト相を十分に残留させることが難しくなる⁷⁻⁹⁾。従って、連続焼鈍後、溶融めっきおよび合金化処理が連続的に行なわれる CGL (Continuous galvanizing line) の場合、合金化処理条件が制限されることになり、製造上の難しさがある。本研究では実際 Si 含量を制限して Si 低減型 590 MPa 級の高強度鋼を開発するために、焼鈍熱処理および冷却するなどの合金化温度条件を最適化して引張強度 590 MPa 以上および延伸率 28% 以上の特性を持った変態誘起塑性鋼の溶融亜鉛めっき鋼板製造特性を調査することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 素材準備

本研究で使用した試料の基本組成を Table 1 に示した。焼鈍熱処理および合金化溶融めっきに使用する素材の準備として真空誘導炉で溶解して 35 mm 厚に研削した後、均質化のために再加熱して実験用圧延機で熱間圧延を行って 4 mm 厚さの熱延板を得た。1250℃で2時間再加熱処理を行った後、仕上げの圧延温度を 910℃以上に維持し、熱間圧延が終わった素材は 650℃で30分間保持した後、炉冷して巻取

*1 Corresponding author, E-mail: jaesiky@kbsi.re.kr

*2 Co-corresponding author, E-mail: kbi@sunchon.ac.kr

Table 1 Chemical composition of specimen.

(mass%)						
Element	C	Si	Mn	Al	Cu	Co
Content	0.15	0.30	1.50	1.00	0.50	0.35

Table 2 Cold rolling conditions of specimen.

Conditions	C.R.1	C.R.2	C.R.3	C.R.4
Thickness (mm)	2.4	1.9	1.5	1.0
Reduction (%)	40	53	63	75

条件を再現した。熱間圧延された試片は塩酸(10%)で酸洗浄して表面の酸化スケールを除去した後、Table 2 に示すように 40~75%まで段階別に連続冷間圧延を行い、さまざまな圧下率の試片を製作してその特性を評価した。

2.2 連続焼鈍熱処理条件

連続焼鈍熱処理実験では高速熱処理シミュレーター(CCT-AV, Shinkurico 社)を使って連続焼鈍熱処理実験を実施し、Fig. 1 に示している焼鈍温度(SS)と合金化温度(GA)と一緒に変化させてその影響を調べた。CGL 連続焼鈍 Cycle を勘案し、各区間の固定温度は先に予備実験を実施して決めており、良好な機械的特性が得られる温度が焼鈍温度(SS)820℃、急冷開始温度(RCS)670℃、恒温変態処理温度(LTH)465℃ という事実を確認した後、それらの温度を基準にして Table 3 に示すように焼鈍温度(SS)および合金化温度(GA)を同時に変化させて機械的特性と微細組織の関係について調べた。

2.3 溶融めっきおよび合金化熱処理の条件

連続焼鈍熱処理後、溶融めっきおよび合金化熱処理は日本の Shinkurico 社で製作された垂直型溶融めっきのシミュレーターで連続的に実施した。この時のめっき条件は Table 4 に示すとおりである。合金化熱処理条件では Table 3 で概略的に示したように合金化熱処理温度を 460 から 560℃ まで 20℃ 間隔で変化させてその特性を調査した。

2.4 機械的性質および微細組織の特性評価

熱処理した試片は JIS5 号試験片の形状に加工した後、万能引張試験機(Z100, Zwick)を使って機械的性質を調べた。また、素材の微細組織分析のために光学顕微鏡と Electron Backscatter Diffraction(EBSD, OIM 4.5, TSL)を備えた Field-Emission Gun Scanning Electron Microscope(FEG-SEM, JSM-7000F, JEOL)分析装置を使用した。機械的性質と残留オーステナイトの関係を明らかにするために X-ray Diffraction(XRD, RINT 2200, Rigaku)を使って残留オーステナイト分率を分析した。XRD のターゲットには Mo を使い、スキャン速度は 1°Co/sec で分析した。残留オーステナイト分率は XRD ピークの積分強度を計算した後に Miller¹⁰⁾ が提示した式(1)を使って計算した。また、各条件で試片の断面を Na₂S₂O₅ 7%水溶液でエッチングし、微細組織を分析した。

Fig. 1. Schematic sketch of heat treatment cycles.

Table 3 Experimental conditions of specimen.

SS (°C)	RCS (°C)	LTH (°C)	GA (°C)
760			460
780			480
800			500
820	670	465	520
840			540
860			560
114 s	11 s	54 s	25 s

Table 4 Variables of hot-dip galvanizing experiments.

Variables	Experimental conditions
Galvanizing temp (°C)	465
Coating weight (g/m ²)	60
Bath composition (mass%)	Al : 0.130, Fe : 0.004, Pb : 0.0008

$$V\gamma(\%) = 100 \times (1.4 I\gamma) / (I\alpha + 1.4 I\gamma) \tag{1}$$

$V\gamma$: オーステナイトの体積分率
 $I\gamma$: オーステナイト相の積分強度
 $I\alpha$: フェライト相の積分強度

2.5 合金層の特性評価

合金層内の Fe 含量は、塩酸と水を 1 : 3 で混合した後、腐食抑制剤としてヘキサミンを 1~2 滴添加した溶液で合金層を溶解して Inductively Coupled Plasma(ICP)で分析した。合金化熱処理条件によるめっき試験片の表面、断面組織およびめっき層内の Fe-Zn 合金相である ζ , $\delta 1$ および $I1$ 相はめっき層をエッチングした後、SEM で分析した。合金層の相変化観察および成分分析には Atomic Emission Spectrometer(AES)を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 Hot Coil の微細組織

冷間圧延前のホットコイルの縦断面で観察された微細組織を Fig. 2 に示す。結晶粒の大きさは約 11 μm であり、比較的高い巻取温度と炭素含量によって結晶粒界には粗大な炭化物が析出していることが確認できる。結晶粒径と相分率が全体的に均一な分布を示しており、従来報告されているとおり Si はフェライトの析出を促進させるが、本実験のように

Fig. 2. Microstructure and phase volume fraction of hot coil (a) Optical microstructure and grain size and (b) Phase volume fraction of ferrite and pearlite.

Fig. 3. Effects of cold rolling reduction ratio on the mechanical properties of TRIP-aided steel.

比較的低い Si 含量でもフェライトが 68%, パーライトが 32%と安定した相分率が観察された。

3.2 冷間圧下率の影響

Fig. 3 は冷間圧下率変化による変態誘起塑性鋼の機械的特性を示す。本研究では冷間圧下率が 40~75% のときに安定した物性値確保が可能であり, 75% を超えた場合は引張強度と延伸率が低下することがわかる。

冷間圧下率が増加すればするほど素材の結晶粒径が減少し, Fig. 4 に示すようにすべての冷間圧下率条件および熱処理条件で合金元素の偏析に起因したバンド構造が観察された。なお, 結晶粒の大きさは約 10 μm 程度であった。

3.3 焼鈍温度の影響

連続焼鈍工程の熱処理温度変化による変態誘起塑性鋼の機械的特性変化を観察するために各温度を変化させて熱処理試験を実施し, 試料の機械的特性を分析した結果を Fig. 5 に示した。まず, 焼鈍温度の影響を調べるために急冷開始温度

を 670℃, 恒温変態処理温度を 465℃ に固定した後, 焼鈍温度を 760℃ から 860℃ まで 20℃ の間隔に変化させた。降伏強度の場合はほぼ一定の値を示しているが, 820℃ 以上では次第に減少する様子をみせている。引張強度の場合は 840℃ まで増加しているが, それ以上の温度ではやや減少した値を示した。延伸率の場合も降伏強度と似た傾向を示したが, 820℃ までは増加していたもののそれ以上ではわずかに減少する様子を示した。これは 820℃ 以上の温度でオーステナイト体積率が大きくなり, これによってオーステナイトの炭素濃度が減少するためであると考えられる¹¹⁾。

3.4 合金化温度の影響および微細組織

亜鉛めっきをした後, 合金化温度を 460℃ から 560℃ まで 20℃ 間隔に変化させ, 500℃ から 540℃ までの機械的特性変化を Fig. 6 に示した。また, Table 5 には合金化温度別の残留オーステナイト分率を表示した。これらのことより合金化温度が上昇すると残留オーステナイト分率が減少し, これによって延伸率は急激に減少することがわかる。これは合金化温度が上げれば上がるほど, オーステナイトがベイナイトや炭化物に変態しすぎるためであり, したがって素材の機械的特性値を満足させるためにはその温度を 520℃ 以下に維持しなければならないことがわかる。

Fig. 7 は合金化熱処理温度によって存在する亜鉛めっき層内の相の分布を示したものである。合金化温度が上昇することによって代表的な亜鉛相のイータ (η ; Zn) 相が急激に減少し, 亜鉛層に Fe が結合されたデルタ (δ_1 ; FeZn7) 相が発達するようになる。また, この時表面層に形成されたツェータ (ζ ; FeZn13) 相も徐々に減少するようになる。一般に自動車用 GA 鋼板では合金化度 (Fe%) は 8~13% の範囲内に管理されているが, このように Fe% を制限する理由は 8% 以下になると溶接性が悪くなり, 13% 以上になるとめっき層と素地界面に硬い特性を持つガンマ (Γ_1 ; Fe5Zn21) 相が大量

Fig. 4. Effect of cold rolling reduction ratio on microstructure of TRIP-aided steel. (a) 40%, (b) 53%, (c) 63% and (d) 75%

Fig. 5. Effect of soaking temperature on the mechanical properties after galvannealing at 520°C for 25 s.

Fig. 6. Effect of galvannealing temperature on the mechanical properties after soaking at 820°C for 114 s.

に生成され、加工時に粉末化(Powdering)現象が激しく発生するからである。合金化温度によるめっき層内のFe%を測定した結果、500℃の場合8.6%、520℃の場合11.6%と安定した合金化度(Fe%)を示したが、合金化温度が480℃未満の場合は5%以下、540℃を超える場合は13%以上となり管理範囲を外れた。

Fig. 8(a), (b)は520℃で25秒間合金化処理を行った時に

Table 5 Volume fraction of retained austenite for specimen.			
SS (°C)	GA (°C)	El (%)	γ vol (%)
820	520	30.3	2.1
820	460	33.6	7.3

Fig. 7. Phase volume fraction in zinc coated layer according to the galvannealing temperature.

めっき層の表面および断面組織を観察したものである。Fig. 8(a)から表面まで完全に合金化されており、主にδ1相で構成されていることを観測することができ、またFig. 8(b)からパウダリング性に一番脆弱なδ1相が素地界面に薄く形成されていることを確認することができた。一般的にδ1相は0.5μm以下で管理しなければならないとされている。また、Table 6に各相の特性を示す。

Fig. 9はめっき層断面の元素分布を測定した結果である。合金化熱処理後のFe-Zn合金層厚さは約7μmに形成されていることが観測されており、AES分析の結果、合金層表面から3μmまではFeとZn組成がほとんど均一であったが、母材との境界面に近づく組成の差が明らかに大きくなるのがわかる。

Fig. 8. Surface and cross sectional view of coating layer after galvannealing at 520°C for 25 s (a) Surface appearance and (b) Cross sectional view, Γ phase ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$), δ_1 phase (FeZn_7) and ζ phase (FeZn_{13}).

Table 6 Physical properties of Fe–Zn intermetallic compounds.

Class.	Γ	δ_1	ζ	η
Chemical formula	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	FeZn_7	FeZn_{13}	Zn
Zn mass%	72~80	88.6~93.0	93.8~94.5	100
Crystal structure	HCP	HCP	Monoclinic	HCP
The number of atom per unit cell	52	550 ± 8	28	2
Lattice parameter (Å)	8.956~8.9997	$a = 12.8$ $c = 57.6$ $c/a = 4.5$	$a = 13.65$ $c = 7.61$ $c = 5.06$ $\beta = 128^\circ 44'$	$a = 2.66$ $c = 4.9379$ $c/a = 1.8563$
Specific gravity	7.36	7.25	7.18	7.14
Hardness	$\text{H}_\text{R}\text{K}25\text{ g}$	—	458~463	269~278
	$\text{MHv } 5\text{ g}$	421	265	181
				36~64
				45

Fig. 9. Phase change observation of galvannealed coating layer.

3.5 残留オーステナイトの形態および最終微細組織

常温で存在する残留オーステナイトの形態および微細組織を観察するために Transmission Electron Microscopy (TEM) と Scanning Electron Microscopy (SEM) を使って分析を行なった。Tint エッチング液でエッチングする場合、灰色のフェライト基底相で残留オーステナイト組織は明るい色に現われ、ベイナイト組織は暗い色に現われる。Fig. 10 は焼鈍温度 820℃、恒温変態処理温度 465℃ で熱処理した素材の微細組織で、常温で存在する残留オーステナイトの形状を示したものである。熱処理温度が 760℃ 以下の場合、残留オーステナイト組織は非常に微細であり、その量も少なく観察しにくかったが、800℃ 以上の温度では量も多くなり安

定的なオーステナイト分率を確保することができた。
Fig. 11(a)は基底フェライトに接している層状のパーライト組織を示しており、合金化の進行過程に発生したものと思われる。Fig. 11(b)は微細組織観察相膜状の残留オーステナイトが主に基底フェライト多重点に位置し、ラスベynaイト(細い実線)と接して存在する混合微細組織を示している。

4. 結 論

本研究では Si 低減型変態誘起塑性鋼を用い、熱間圧延工程を経て 650℃ の温度で巻取した後、75% の圧下率で冷間圧延させた。また、820℃ で再結晶焼鈍熱処理を実施し、冷却して 465℃ の温度で亜鉛めっきを施した後に 520℃ の温度で合金化熱処理を行い、最終冷却をしてその特性を分析した。その結果、鋼鉄組織中では体積率 2.1% の残留オーステナイトを含んでおり、めっき層内では合金化度(Fe%)が 11.6% の安定した値を示し、引張強度 604 MPa、延伸率 30.3% という優れた物性値を確保することができ、次のような結論を得た。
(1) 低い Si 含量でも相分率はフェライトが 68%、パーライトが 32% で安定的に観察された。また、熱間圧延されたコイルの微細組織の結晶粒の大きさは約 11 µm であった。
(2) 変態誘起塑性鋼の冷間圧下率が 40~75% の場合、安定した物性値確保が可能であり、冷間圧下率が増加すると素材の再結晶結晶粒径が小さくなった。
(3) 焼鈍熱処理温度が上昇すると素材の機械的性質は向上

Fig. 10. Scanning electron micrographs of the interfacial layer after soaking at 820°C for 114 s and isothermal heating at 465°C for 54 s (a) Optical microstructure (Tint etched) and (b) Scanning electron microstructure (Nital etched).

Fig. 11. Transmission electron micrographs of Trip-aided steel (a) TEM bright images for pearlite (P) and ferrite (F) phase and (b) TEM bright images for retained austenite (RA), bainite (B) and ferrite (F) phase.

したが、820°C 以上に保持した場合は素材の残留オーステナイト分率の減少によって機械的性質は劣化する。

(4) 合金化熱処理温度が上がれば上がるほど残留オーステナイト分率が減少し、これによって延伸率は急激に減少する。また、合金化熱処理温度も残留オーステナイト分率を決定することに重要な役割をする。したがって、合金化熱処理温度を 520°C 以下に維持することが重要である。

(5) 最終微細組織の観察時に残留オーステナイト形状は膜状で観察されており、主に基底フェライト多重点に位置しながら、ラスベイトと混合した微細組織を示す。

文 献

- 1) F. E Goodwin: Fifth Inter. Conf. on Zinc Coated Steel Sheet. EGGA, Birmingham, 1, (1997).
- 2) O. Matsumura, Y. Sakuma and H. Takechi: Trans. ISIJ **27**(1987) 570.
- 3) B. Ehrhardt *et al.*: AHSS Prodeedings, (Colorado, 2004) p. 39.
- 4) X. V. Eynde *et al.*: Galvetech '04 conf. proc., (2004) p. 361.
- 5) Y. Sakuma, O. Matsumura and H. Takechi: Metall. Trans. A **2**(1991) 489.
- 6) I. Tsukatani, T. Kamei, S. Hashimoto and K. Hosomi: Microalloyed HSLA Steels, ASM International, (Chicago, Illinois, 1988) p. 541.
- 7) J. Mahieu, J. Maki, B. C. De Cooman and S. Claessens: Metall. Mater. Trans. A **33**(2002) 2573.
- 8) M. De Meyer, J. Mahieu and B. C. De Cooman: Mater. Sci. Tech. **18**(2002) 1121.
- 9) S. Traint, A. Pichler, K. Hauzenberger, P. Stiaszny and E. Werner: Inter. Conf. TRIP-Aided High Strength Ferrous Alloys, ed. by B.C. De Cooman, (Ghent, Belgium, 2002) p. 121.
- 10) R. L. Miller: Trans. ASM **61**(1968) 592.
- 11) S. Hiwatashi *et al.*: CAMP-ISIJ **5**(1992) 1847.