

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年1月19日(19.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/286706 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 2/12 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
C22C 21/00 (2006.01) C23C 2/28 (2006.01)
C22C 21/02 (2006.01) C23C 2/40 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)

Kenji; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目
6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 上羽 秀敏, 外(**UEBA, Hidetoshi et al.**);
〒5300003 大阪府大阪市北区堂島1丁目1
番5号 関電不動産梅田新道ビル インテリ
クス国際特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/027091

(22) 国際出願日: 2022年7月8日(08.07.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-116156 2021年7月14日(14.07.2021) JP

(71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (**NIPPON STEEL
CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千
代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

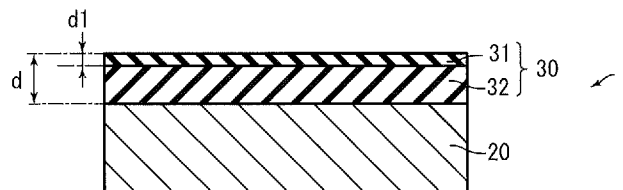
(72) 発明者: 土井 教史(**DOI, Takashi**); 〒1008071 東
京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株
式会社内 Tokyo (JP). 小林 憲司(**KOBAYASHI,**

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** AL-PLATED STEEL SHEET, METHOD FOR MANUFACTURING AL-PLATED STEEL SHEET, AND
METHOD FOR MANUFACTURING HOT STAMP MOLDED BODY.

(54) 発明の名称: A l めっき鋼板、A l めっき鋼板の製造方法、及びホットスタンプ成形体の製造方法

Fig.2



(57) **Abstract:** Provided is an Al-plated steel sheet with which it is possible to suppress hydrogen embrittlement that progresses due to hydrogen entering a steel material with oxidation of Al plating during hot stamp molding. This Al-plated steel sheet (1) comprises a steel substrate having a prescribed chemical composition, an Al plating layer (20) that is formed on the steel substrate and that is a plating layer containing Al and Si, and an oxide layer (30) formed on the Al plating layer (20), the oxide layer (30) having a thickness d of 10-400 nm, the oxide layer (30) containing a hydroxide layer (31), and the ratio of the thickness d1 of the hydroxide layer (31) relative to the thickness d of the oxide layer (30) being 30% or less. The thickness d of the oxide layer (30) is deemed to be the depth from the surface at which, in a depth-direction analysis by X-ray photoelectron spectroscopy, the integrated intensity for oxide is 1/2 of the maximum value. The thickness d1 of the hydroxide layer 31 is deemed to be the depth from the surface at which, in a depth-direction analysis by X-ray photoelectron spectroscopy, the integrated intensity for hydroxide is 1/2 of the maximum value.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: ホットスタンプ成形時のAlめっきの酸化に付随して鋼材に侵入する水素により進行する水素脆化を抑制することができるAlめっき鋼板を提供する。Alめっき鋼板(1)は、所定の化学組成を有する鋼基材と、鋼基材の上に形成された、AlとSiを含むめっき層であるAlめっき層(20)と、Alめっき層(20)の上に形成された酸化層(30)とを備え、酸化層(30)の厚さdが、10~400nmであり、酸化層(30)は、水酸化物層(31)を含み、酸化層(30)の厚さdに対する水酸化物層(31)の厚さd1の比率が30%以下である。ここで、酸化層(30)の厚さdは、X線光電子分光法による深さ方向分析において、酸化物の積分強度が最大値の1/2になるときの表面からの深さとし、水酸化物層31の厚さd1は、X線光電子分光法による深さ方向分析において、水酸化物の積分強度が最大値の1/2になるときの表面からの深さとする。

明 細 書

発明の名称：

A l めっき鋼板、A l めっき鋼板の製造方法、及びホットスタンプ成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、A l めっき鋼板、A l めっき鋼板の製造方法、及びホットスタンプ成形体に関し、より詳しくは、ホットスタンプ用のA l めっき鋼板及びその製造方法、並びにこれを用いたホットスタンプ成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 成形性を確保することが困難な高強度鋼（特に、1500MPa以上の超高強度鋼）を高い寸法精度で成形する技術として、ホットスタンプ法が知られている。ホットスタンプ法は、鋼板を800℃以上の高温に加熱した状態で成形することにより成形性の課題をなくし、成形後の冷却により所望の高強度を得るというものである。

[0003] ホットスタンプ法では大気中での加熱を伴うため、鋼板の表面にスケールが生成し、これを後工程で除去する必要がある。これを改善するものとして、Siを含有させたA l めっきを鋼板に施して酸化抑制を図る技術が知られている。

[0004] 特開2003-193187号公報には、Fe-A l系被覆のA l量を35%以下にすることで、加工時のクラックの発生を抑制することが記載されている。国際公開第2019/160106号には、成形部耐食性及び塗装後耐食性を改善するため、Fe-A l系めっき層を所定の構造にしたFe-A l系めっきホットスタンプ部材が記載されている。

[0005] ホットスタンプ法では、加熱時に水素が鋼材中に侵入するため、鋼材の水素脆化感受性が高くなると言われている。国際公開第2012/120692号には、耐遅れ破壊性を改善させるため、鋼板中にFe-Mn系複合酸化

物を生成させ、その複合酸化物とマトリックスである鋼との界面に水素をトラップさせることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2003-193187号公報
特許文献2：国際公開第2019/160106号
特許文献3：国際公開第2012/120692号
特許文献4：特開2016-65312号公報
特許文献5：特開2022-31677号公報
特許文献6：特表2022-513595号公報
特許文献7：特開平6-272017号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] A l めっき鋼板にホットスタンプ工程を実施すると、A l めっきの酸化に伴い、鋼材に水素が侵入する場合がある。
- [0008] 本発明の課題は、ホットスタンプ成形時のA l めっきの酸化に付随して鋼材に侵入する水素により進行する水素脆化を抑制することができる、高い信頼性を有するA l めっき鋼板を提供すること、及びその製造方法を提供することである。本発明の他の課題は、水素脆化が抑制されたホットスタンプ成形体を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の一実施形態によるA l めっき鋼板は、ホットスタンプ用のA l めっき鋼板であって、鋼基材と、前記鋼基材の上に形成された、A l とS i とを含むめっき層であるA l めっき層と、前記A l めっき層の上に形成された酸化層とを備え、前記鋼基材の化学組成が、質量%で、C：0.1～0.6%、S i：0.01～1.50%、M n：0.10～3.00%、P：0.05%以下、S：0.020%以下、A l：0.10%以下、T i：0.0

1～0.10%、B：0.0001～0.0100%、N：0.015%以下、Cr：0～1.0%、Mo：0～1.0%、Ni：0～1.0%、Cu：0～1.0%、Nb：0～1.0%、残部：Fe及び不純物であり、前記酸化層の厚さが、10～400nmであり、前記酸化層は、水酸化物層を含み、前記酸化層の厚さに対する前記水酸化物層の厚さの比率が30%以下である。ここで、前記酸化層の厚さは、X線光電子分光法による深さ方向分析において、酸化物の積分強度が最大値の1/2になるときの表面からの深さとし、前記水酸化物層の厚さは、X線光電子分光法による深さ方向分析において、水酸化物の積分強度が最大値の1/2になるときの表面からの深さとする。

[0010] 本発明の一実施形態によるAlめっき鋼板の製造方法は、上記のAlめっき鋼板の製造方法であって、Alめっきされた鋼板を120～600℃の温度に加熱する予備酸化工程を含む。

[0011] 本発明の一実施形態によるホットスタンプ成形体は、上記のAlめっき鋼板をホットスタンプする工程を含む。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、ホットスタンプ成形時のAlめっきの酸化に付随して鋼材に侵入する水素により進行する水素脆化を抑制することができる、高い信頼性を有するAlめっき鋼板が得られる。本発明によればまた、水素脆化が抑制されたホットスタンプ成形体を得られる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の一実施形態によるAlめっき鋼板の模式的断面図である。

[図2]図2は、図1の酸化層の構成を拡大して示す模式的断面図である。

[図3]図3は、XPSによって測定されるO1sスペクトルの例である。

[図4]図4は、酸化物及び水酸化物の積分強度の深さ方向のプロファイルの例である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明者らは、A l めっき鋼板の表面に形成される酸化層と、A l めっき鋼板にホットスタンプ工程を実施した際に鋼材に侵入する水素量との関係について検討した。検討の過程で、A l めっき鋼板を所定の条件で加熱する予備酸化工程を行い、その後にホットスタンプ工程を行うと、鋼材へ侵入する水素量が減少することが分かった。

[0015] A l めっき鋼板は、めっき直後の段階において、表面に厚さ数 n m 程度の酸化層（初期酸化層）を有している。この初期酸化層は、表面側から順に、水酸化物を多く含む層である水酸化物層と、水酸化物の少ない層である酸化物層とを含んでいる。ここでの水酸化物とは、 $A l (OH)_3$ や $A l OOH$ のように、OH 基（水酸基）を構造中に含むものである。一方、酸化物とは、 $A l_2O_3$ や $A l FeO_4$ のように、金属と酸素だけの化学式で表されるものである。初期酸化層では、酸化層の厚さに対する水酸化物層の厚さの比率が比較的高くなっている。A l めっき鋼板に予備酸化工程を実施すると、酸化層が厚くなるとともに、酸化層の厚さに対する水酸化物層の厚さの比率が低下する。

[0016] ホットスタンプ工程で鋼材に侵入する水素として、鋼材表面の水酸化物の水素と、雰囲気中の水分の水素とが想定される。上述した予備酸化工程は、その両方の水素の低減に寄与していると考えられる。すなわち、予備酸化工程により、鋼材の表面の水酸化物の水素の放出が促されるとともに、水酸化物が低減された酸化層がさらなる酸化に対する保護層として機能し、ホットスタンプ工程における酸化反応が抑制され、雰囲気中の水分の解離反応が抑制されることが考えられる。

[0017] 本発明は、以上の知見に基づいて完成された。以下、図面を参照し、本発明の実施の形態を詳しく説明する。図中同一又は相当部分には同一符号を付してその説明は繰り返さない。各図に示された構成部材間の寸法比は、必ずしも実際の寸法比を示すものではない。

[0018] [A l めっき鋼板]

図 1 は、本発明の一実施形態による A l めっき鋼板 1 の模式的断面図であ

る。A1めっき鋼板1は、鋼基材10と、鋼基材10の上に形成されたA1めっき層20と、A1めっき層20の上に形成された酸化層30とを備えている。A1めっき層20及び酸化層30は、鋼基材10の片面に形成されていてもよいし、鋼基材10の両面に形成されていてもよい。

[0019] [酸化層]

酸化層30は、A1めっき層20の表面が酸化されて形成された層であり、A1の酸化物及びA1の水酸化物を含んでいる。A1の酸化物は例えば、 Al_2O_3 や AlFeO_4 である。A1の水酸化物は例えば、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ や AlOOH である。酸化層30は、A1の酸化物以外の酸化物や、A1の水酸化物以外の水酸化物を含んでいてもよい。

[0020] 図2は、酸化層30の構成を拡大して示す模式的断面図である。酸化層30は、水酸化物を多く含む層である水酸化物層31と、水酸化物の少ない層である酸化物層32とを含んでいる。酸化層30に含まれる水酸化物は、酸化層30の表面側に多く分布する。そのため表面側に水酸化物層31、基材側に酸化物層32が形成される。

[0021] 本実施形態では、酸化層30の厚さdが10～400nmであり、酸化層30の厚さdに対する水酸化物層31の厚さd1の比率が30%以下である。

[0022] 酸化層30は、A1めっき鋼板1のさらなる酸化に対する保護層として機能する。すなわち、A1めっき鋼板1に予め所定の厚さの酸化層30を形成しておくことにより、ホットスタンプ工程での酸化反応を抑制することができる。これによって、ホットスタンプ工程の間に鋼基材10へ侵入する水素量を低減することができる。酸化層30の厚さdが10nm未満であると、この効果が十分に得られない。一方、酸化層30の厚さdが400nmを超えると、酸化層30に含まれる水酸化物中の水素の影響が大きくなる。酸化層30の厚さdの下限は、好ましくは20nmである。酸化層30の厚さdの上限は、好ましくは300nmであり、さらに好ましくは200nmであり、さらに好ましくは100nmであり、さらに好ましくは50nmである。

。

[0023] 酸化層 30 に含まれる水酸化物は、鋼基材 10 に侵入する水素の源となり得る。酸化層 30 の厚さ d に対する水酸化物層 31 の厚さ d_1 の比率を 30 % 以下にすることで、水酸化物から鋼材に侵入する水素量を低減することができる。酸化層 30 の厚さ d に対する水酸化物層 31 の厚さ d_1 の比率は、好ましくは 25 % 以下であり、さらに好ましくは 20 % 以下であり、さらに好ましくは 15 % 以下である。

[0024] 酸化層 30 の厚さ d 、及び水酸化物層 31 の厚さ d_1 は、X 線光電子分光法 (XPS) による深さ方向分析によって、次のように測定する。

[0025] 図 3 は、XPS によって測定される $O\ 1s$ スペクトルの例である。 $O\ 1s$ スペクトルには、酸化物のピーク及び水酸化物のピークが含まれる。この $O\ 1s$ スペクトルからバックグラウンドを差し引き、酸化物のピークと水酸化物のピークとを波形分離し、それぞれの積分強度を求める。バックグラウンドの処理は、XPS のデータ処理として典型的な Shirley 法を用いる。ここで得られた積分強度の比率は、測定している深さにおける酸化物と水酸化物の存在比率と一致する。

[0026] Ar^+ イオンによるスパッタリングを行いながら、スパッタと XPS 測定とを繰り返し、酸化物及び水酸化物の積分強度の深さ方向のプロファイルを得る。図 4 は、酸化物及び水酸化物の積分強度の深さ方向のプロファイルの例である。

[0027] ここで、水酸化物の積分強度が最大値の $1/2$ となる位置を、水酸化物層 31 と酸化物層 32 との層境界とする。また、酸化物の積分強度が最大値の $1/2$ となる位置を、酸化物層 32 と Al めっき層 20 との層境界とする。

[0028] すなわち、水酸化物層 31 の厚さ d_1 は、水酸化物の積分強度が最大値の $1/2$ となるときの表面からの深さとなる。また、酸化層 30 の厚さ d は、酸化物の積分強度が最大値の $1/2$ となるときの表面からの深さとなる。なお酸化物層 32 の厚さ d_2 は、酸化層 30 の厚さ d から水酸化物層 31 の厚さ d_1 を差し引いたものとなる。

[0029] [A l めっき層]

A l めっき層 20 は、A l と S i とを含むめっき層である。A l めっき層 20 では、A l と F e 及び S i との金属間化合物が形成されている場合がある。A l めっき層 20 の化学組成（厚さ方向の平均組成。以下、この段落において同じ。）は、これに限定されないが、例えば A l : 20 ~ 100 質量%、S i : 1 ~ 20 質量%、F e : 0 ~ 60 質量%である。A l めっき層 20 の A l 含有量の下限は、好ましくは 25 質量%である。A l めっき層 20 の A l 含有量の上限は、好ましくは 95 質量%であり、さらに好ましくは 90 質量%であり、さらに好ましくは 70 質量%であり、さらに好ましくは 55 質量%である。A l めっき層 20 の S i 含有量の下限は、好ましくは 2 質量%であり、さらに好ましくは 5 質量%である。A l めっき層 20 の S i 含有量の上限は、好ましくは 15 質量%であり、さらに好ましくは 12 質量%である。A l めっき層 20 の F e 含有量の下限は、好ましくは 20 質量%である。A l めっき層 20 の F e 含有量の上限は、好ましくは 50 質量%であり、さらに好ましくは 40 質量%である。

[0030] A l めっき層 20 は、A l 、S i 、F e 以外の元素を含んでいてもよい。具体的には、B e 、M g 、C a 、S r 、B a 、S c 、T i 、V 、C r 、M n 、C o 、N i 、C u 、Z n 、Z r 、Y 、N b 、C e 、及び T a 等が添加される場合がある。A l 、S i 、F e 以外の元素の合計の含有量は、好ましくは 10 質量%以下であり、さらに好ましくは 5 質量%以下であり、さらに好ましくは 3 質量%以下であり、さらに好ましくは 1 質量%以下である。

[0031] A l めっき層 20 の厚さは、特に限定されないが、例えば 1 ~ 100 μm である。A l めっき層 20 の厚さの下限は、好ましくは 5 μm であり、さらに好ましくは 10 μm であり、さらに好ましくは 15 μm である。A l めっき層 20 の厚さの上限は、好ましくは 50 μm であり、さらに好ましくは 40 μm であり、さらに好ましくは 30 μm である。

[0032] [鋼基材]

鋼基材 10 は、例えば熱延鋼板や冷延鋼板である。以下、鋼基材 10 の化

学組成について説明する。以下の説明において、元素の含有量の「%」は、質量%を意味する。

[0033] C : 0.1 ~ 0.6 %

炭素 (C) は、目的とする機械的強度を確保するために含有される。C 含有量が 0.1 % 未満の場合には、十分な機械的強度の向上が得られない。一方、C 含有量が 0.6 % を超える場合には、伸び、絞りが低下しやすくなる。C 含有量の上限は、好ましくは 0.5 % である。

[0034] Si : 0.01 ~ 1.50 %

シリコン (Si) は、機械的強度を向上させる元素であり、C と同様に目的とする機械的強度を確保するために含有される。Si 含有量が 0.01 % 未満の場合には、十分な機械的強度の向上が得られない。一方、Si 含有量が 1.50 % を超える場合には、鋼基材表層に形成した Si 酸化物の影響により、めっきを行う際に濡れ性が低下して不めっきが生じるおそれがある。Si 含有量の上限は、好ましくは 0.60 % である。

[0035] Mn : 0.10 ~ 3.00 %

マンガン (Mn) は、鋼を強化させる強化元素の一つであり、焼入れ性を高める元素の一つでもある。Mn はまた、不純物の一つである S による熱間脆性を防止するのにも有効である。Mn 含有量が 0.10 % 未満の場合には、これらの効果が十分に得られない。一方、Mn 含有量が 3.00 % を超える場合には、残留オーステナイトが多くなり過ぎて強度が低下する恐れがある。Mn 含有量の下限は、好ましくは 0.50 % である。Mn 含有量の上限は、好ましくは 2.00 % である。

[0036] P : 0.05 % 以下

リン (P) は、鋼基材中に含まれる不純物である。鋼基材に含まれる P は、鋼基材の結晶粒界に偏析して鋼基材の靱性を低下させる場合がある。P 含有量はできる限り少なくすることが好ましい。

[0037] S : 0.020 % 以下

硫黄 (S) は、鋼基材中に含まれる不純物である。鋼基材に含まれる S は

、硫化物を形成して鋼基材の靱性を低下させる場合がある。S含有量はできる限り少なくすることが好ましい。

[0038] Al : 0.10%以下

アルミニウム (Al) は、一般に鋼の脱酸目的で使用される。しかし、Al含有量が多い場合、鋼基材のAc₃点が上昇するため、ホットスタンプ工程の際に鋼の焼入れ性確保に必要な加熱温度を上昇させる必要がある。そのため、Al含有量は好ましくは0.10%以下である。Al含有量は、より好ましくは0.05%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。

[0039] Ti : 0.01~0.10%

チタン (Ti) は、強度強化元素の一つである。Ti含有量が0.01%未満の場合には、強度向上効果や耐酸化性向上効果が十分に得られない。一方、Ti含有量が0.10%を超える場合には、炭化物や窒化物が形成され、鋼が軟質化する恐れがある。

[0040] B : 0.0001~0.0100%

ボロン (B) は、焼入れ時に作用して強度を向上させる効果を有する。B含有量が0.0001%未満の場合には、強度向上効果が十分に得られない。一方、B含有量が0.0100%を超える場合には、介在物が形成されて鋼基材が脆化し、疲労強度が低下する恐れがある。

[0041] N : 0.015%以下

窒素 (N) は、鋼基材中に含まれる不純物である。鋼基材に含まれるNは、窒化物を形成して鋼基材の靱性を低下させる場合がある。さらに、鋼基材に含まれるNは、Bと結合して固溶B量を減らし、Bの焼入れ性向上効果を低下させる場合がある。N含有量はできる限り少なくすることが好ましい。N含有量の上限は、好ましくは0.010%である。

[0042] 鋼基材10は、Cr、Mo、Ni、Cu、及びNbの一つ以上を含んでもよい。Cr、Mo、Ni、Cu、及びNbは、いずれも任意元素である。すなわち、鋼基材10は、Cr、Mo、Ni、Cu、及びNbのいずれか又はすべてを含んでいなくてもよい。

[0043] Cr : 0 ~ 1.0 %

クロム (Cr) は焼入れ性を向上させるとともに、炭化物形成により焼戻し軟化抵抗を大きくする。また、耐食性を良くし、高温強度の向上にも有効である。そのため、必要に応じて含有させてもよい。Cr 含有量の下限は、好ましくは0.01 %である。一方、1.0 %を超えて含有させても効果が飽和し、コストの上昇を招く。

[0044] Mo : 0 ~ 1.0 %

モリブデン (Mo) は炭化物を作りやすく、焼戻し軟化抵抗を大きくする。Cr と複合添加することで効果が増す。また、少量で焼入れ性を良くし、結晶粒粗大化温度を上昇させ、焼戻し脆性の防止効果も高い。そのため、必要に応じて含有させてもよい。Mo 含有量の下限は、好ましくは0.01 %である。一方、1.0 %を超えて含有させても効果が飽和し、コストの上昇を招く。

[0045] Ni : 0 ~ 1.0 %

ニッケル (Ni) はA1 変態点を著しく低下させ、強度、靱性、及び焼入れ性を向上させる。Cr やMo との複合添加により相乗効果が現れやすい。また耐食性を良くし、低温脆化も抑止する。そのため、必要に応じて含有させてもよい。Ni 含有量の下限は、好ましくは0.01 %である。一方、1.0 %を超えて含有させても効果が飽和し、コストの上昇を招く。

[0046] Cu : 0 ~ 1.0 %

銅 (Cu) は焼入れ性及び耐食性を向上させる。そのため、必要に応じて含有させてもよい。Cu 含有量の下限は、好ましくは0.01 %である。一方、1.0 %を超えて含有させても効果が飽和し、コストの上昇を招く。

[0047] Nb : 0 ~ 1.0 %

ニオブ (Nb) は、焼入れ性を向上させる。Nb は鋼の主成分であるFe よりも金属半径が大きく、密度も高い点から、Fe のマトリックスに固溶しにくく、鋼材の結晶粒界に析出することで結晶粒の粗大化を防ぐ役割を有する。また、焼戻し脆性も抑止する。そのため、必要に応じて含有させてもよ

い。Nb含有量の下限は、好ましくは0.01%である。一方、1.0%を超えて含有させても効果が飽和し、コストの上昇を招く。

[0048] 鋼基材10の化学組成の残部は、Fe及び不純物である。ここでいう不純物は、鋼の原料として利用される鉱石やスクラップから混入される元素、あるいは製造過程の環境等から混入される元素をいう。不純物は例えば、上記で挙げた元素の他、Zn、Co、Sn、V、As、Zr、Ca、Mg等である。

[0049] [Alめっき鋼板の製造方法]

次に、Alめっき鋼板1の製造方法の一例を説明する。

[0050] [めっき工程]

溶融めっき法により鋼基材10の表面にAlめっき層20を形成する。めっき浴の温度は、好ましくは600～700℃である。めっき浴の温度が600℃よりも低いと、めっき浴が低粘度になり、均一なめっきが困難になる。めっき浴の温度が700℃よりも高いと、揮発によって短時間に成分が変化し、工程管理が困難になる。

[0051] めっき浴は、Alに加えてSiを含有する。めっき浴中のSi含有量は例えば、1～20質量%であり、好ましくは5～15質量%である。めっき浴は、Al及びSi以外の元素を含んでいてもよい。具体的には、めっき浴には、Fe、Al、Si、O、及びH以外に、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Y、Nb、Ce、及びTa等が添加されることがある。Alめっき層20及び酸化層30の金属成分比率は、めっき浴の化学組成によって変調を受けるが、めっき工程で形成されるめっき層がAlを主体とする層である限り適用可能である。めっき浴中のAl含有量の下限は、好ましくは70質量%であり、好ましくは80質量%であり、さらに好ましくは85質量%であり、さらに好ましくは88質量%である。

[0052] 鋼基材10を例えば700～800℃に保持した後、めっき浴に浸漬する。めっき工程は、全工程を非酸化性雰囲気（還元性雰囲気を含む）で実施す

ることが好ましい。酸化性雰囲気では、鋼基材10の表面が酸化することによってめっきが不均一になる場合があることに加え、めっき浴が酸化することによるロスが発生するためである。A1めっき層20の厚さは、めっき浴の温度、粘度、浸漬時間、ガス吹付等によって調整することができる。

[0053] 上記では溶融めっき法によってめっき層を形成する場合を説明したが、溶融めっき法に代えて、蒸着や溶射によってめっき層を形成してもよい。この場合、A1合金を用いても、A1と添加元素を別々に蒸着又は溶射してもよい

[0054] [予備酸化工程]

A1めっきされた鋼板を所定の条件で加熱する予備酸化工程を行う。具体的には、A1めっきされた鋼板を120～600℃の温度（120℃以上600℃以下の範囲内の任意の温度）に加熱する。

[0055] 予備酸化の温度が120℃よりも低いと、初期酸化層からの脱水の進行が遅く、酸化層30の厚さdに対する水酸化物層31の厚さd1の比率を十分に下げることができない場合がある。一方、予備酸化の温度が600℃を超えると、酸化層30の厚さdを適切に制御することが困難になる場合がある。また、A1めっき層20が鋼基材10と合金を形成したり、鋼基材10が変質したりすることにより、加工性が低下してホットスタンプ用の鋼板として適さなくなる場合がある。予備酸化の温度の下限は、好ましくは150℃であり、さらに好ましくは180℃である。予備酸化の温度の上限は、好ましくは400℃であり、さらに好ましくは300℃であり、さらに好ましくは250℃である。

[0056] 保持時間は、温度や他の条件にも依存するが、例えば1分～48時間である。保持時間の下限は、好ましくは20分であり、さらに好ましくは40分である。保持時間の上限は、好ましくは24時間であり、さらに好ましくは12時間であり、さらに好ましくは4時間であり、さらに好ましくは2時間である。

[0057] 予備酸化工程は、酸化性雰囲気下で行うことが好ましく、特に大気中で行

うことがコスト面から好ましい。もっとも、予備酸化工程は、過度な非酸化性雰囲気下でなければ行うことができ、例えば減圧下、還元性雰囲気下、不活性ガス雰囲気下、高露点環境下等で予備酸化工程を行っても、条件によっては所期の酸化層30を形成することができる。予備酸化工程の雰囲気は、好ましくは露点が -70°C 以上であり、さらに好ましくは -30°C 以上であり、さらに好ましくは 0°C 以上である。予備酸化工程の雰囲気は、好ましくは酸素分圧が 0.001MPa 以上であり、さらに好ましくは 0.01MPa 以上である。

[0058] 予備酸化工程の加熱方式は任意であり、例えば高温炉や通電加熱を用いることができる。昇温速度及び降温速度は任意であり、例えば $10\sim1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ とすることができる。

[0059] 予備酸化工程は、めっき工程後、めっきされた鋼板がホットスタンプ工程に供される前の任意のタイミングで行うことができる。予備酸化工程は例えば、めっき工程後の巻き取り工程時、巻き取り後のロール保管時、及びホットスタンプ工程前のロール展開時のいずれかのタイミングで行ってもよい。

[0060] 以上の工程によって、A1めっき鋼板1が製造される。A1めっき鋼板1は、酸化層30の厚さ d が $10\sim400\text{nm}$ であり、酸化層30の厚さ d に対する水酸化物層31の厚さ d_1 の比率が30%以下である。これによって、ホットスタンプ時にA1めっきの酸化に付随して鋼材に侵入する水素により進行する水素脆化を抑制することができる、高い信頼性を有するA1めっき鋼板が得られる。

[0061] A1めっき鋼板1は、ホットスタンプ用の鋼板として好適に用いることができる。A1めっき鋼板1に施すホットスタンプ工程は特に限定されないが、例示すれば次のようなものである。A1めっき鋼板1を所定のサイズに整形した後に加熱する。加熱方式は、高温炉及び通電加熱のいずれでもよい。保持温度は $850\sim950^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましく、保持時間は2分以上とすることが好ましい。加熱後、金型で成形すると同時に金型で冷却する。

[0062] [ホットスタンプ成形体の製造方法]

本発明の一実施形態によるホットスタンプ成形体の製造方法は、A l めっき鋼板 1 をホットスタンプする工程を備えている。A l めっき鋼板 1 は、ホットスタンプ時に A l めっきの酸化に付随して鋼材に侵入する水素により進行する水素脆化を抑制することができる。そのため、本実施形態によるホットスタンプ成形体の製造方法によれば、水素脆化が抑制されたホットスタンプ成形体が得られる。

実施例

[0063] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0064] 表 1 に示す化学組成を有する鋼板に対して、溶融めっき法により A l めっき層を鋼板の両面に形成した。

[0065] [表 1]

TABLE 1

代符	化学組成(単位は質量%、残部はFe及び不純物)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	B	N
S1	0.1	0.21	1.21	0.02	0.005	0.05	0.02	0.0030	0.005
S2	0.4	0.01	1.01	0.04	0.010	0.03	0.04	0.0022	0.004

[0066] めっき浴の化学組成は、A l - 1 0 質量% S i - 2 質量% F e であった。めっき浴中の F e はめっき機器や鋼板から不可避免的に供給されるものである。溶融めっき時のめっき浴の温度は 7 0 0 °C とした。めっき浴に鋼板を浸漬させた後、ガスワイピング法で付着量を片面あたり 7 0 g / m² に調整した。

[0067] その後、後掲の表 2 に示す条件で予備酸化工程を行って A l めっき鋼板を作製した。同一条件で予備酸化工程を行った A l めっき鋼板を複数作製し、その一部に対して X P S による表面分析を行った。

[0068] [X P S による表面分析]

X P S 測定は、アルバック・ファイ株式会社製、P H I Q u a n t e r a S X M を使用した。X 線光源には、単色化された A l K α 線 (1 4 8 6 . 6 e V) を使用し、X 線照射領域は直径約 1 0 0 μ m の領域とした。

[0069] 短時間のスパッタと X P S 測定とを繰り返し、酸化物及び水酸化物の積分

強度の深さ方向のプロファイルを得た。Ar⁺イオンによるスパッタリングは、加速電圧4 kV、スパッタ領域は1 mm×1 mmとした。スパッタリングレートは、SiO₂換算で75.1 nm/分であった。

[0070] 酸化物及び水酸化物の積分強度の深さ方向のプロファイルから、上記で説明した方法によって、酸化層30の厚さd、及び水酸化物層31の厚さd1を求めた。

[0071] [ホットスタンプ工程及び水素分析]

予備酸化工程後のA1めっき鋼板を炉温900℃の電気抵抗炉において均熱時間が5分間となるように加熱した。その後、金型で成形すると同時に金型で冷却して、ホットスタンプ成形体を得た。

[0072] ホットスタンプ成形体を液体窒素中に保管し、そのまま昇温脱離分析を行って水素量を定量した。250℃までの水素量積算値を求めた。なお、水素量が0.7質量ppmを超えると1.5 GPa級の鋼材に不適當、0.5質量ppmを超えると1.8 GPa級の鋼材に不適當とされている。

[0073] 予備酸化工程の条件、XPSによる表面分析の結果、及び水素分析の結果を表2に示す。

[0074]

[表2]

TABLE 2	代符	鋼基材	予備酸化条件					酸化層			評価
			温度 (°C)	露点 (°C)	酸素分圧 (MPa)	付加ガス	時間	d1/d (%)	d (nm)	d1 (nm)	
実施例	A01	S1	120	20	0.02	—	1時間	20	20	4	○
	A02	S2	200	20	0.02	H ₂ (3vol%)	1時間	17	30	5	○
	A03	S1	200	-50	0.02	—	1時間	7	30	2	○
	A04	S2	120	-50	0.1	—	1分	7	15	1	○
	A05	S1	550	-50	0.02	—	1分	6	50	3	○
	A06	S2	550	35	0.02	—	1時間	30	200	60	○
	A07	S1	120	35	0.02	—	48時間	19	180	35	○
	A08	S2	550	35	0.02	—	48時間	20	400	80	○
	A09	S2	200	20	0.001	—	1時間	13	15	2	○
	A10	S1	200	20	0.02	H ₂ (3vol%)	1時間	15	20	3	○
	A11	S2	550	20	0.02	H ₂ (3vol%)	1時間	17	150	25	○
比較例	a1	S1	—	—	—	—	—	45	8	3.6	×
	a2	S1	100	20	0.02	—	50時間	44	25	11	×
	a3	S1	650	15	0.02	H ₂ (3vol%)	1分	26	430	110	×
	a4	S1	100	-50	0.001	—	30秒	35	20	7	×
	a5	S2	200	-90	0.02	—	30秒	13	8	1	×
	a6	S2	200	35	0.02	—	30時間	60	30	18	×
	a7	S1	650	-90	0.0001	—	10時間	20	5	1	×
	a8	S1	650	-90	0.02	H ₂ (60vol%)	10時間	67	3	2	×

[0075] 表2に示すように、代符A01～A11のA1めっき鋼板は、酸化層の厚さdが10～400nmの範囲内であり、酸化層の厚さdに対する水酸化物層の厚さd1の比率が30%以下であった。これらのA1めっき鋼板から製造したホットスタンプ成形体の水素量は、いずれも0.2質量ppm以下で

あった。

[0076] これに対し、代符 a 1 ～ a 8 の A l めっき鋼板から製造したホットスタン
プ成形体の水素量は、いずれも 0.5 質量 p p m 以上であった。

[0077] 代符 a 1 の A l めっき鋼板は、予備酸化工程を行わなかった場合の例であ
る。代符 a 1 の A l めっき鋼板は、酸化層の厚さ d が 10 n m 未満であり、
酸化層の厚さ d に対する水酸化物層の厚さ d 1 の比率が 30 % よりも高かつ
た。

[0078] 代符 a 2、a 4、及び a 6 の A l めっき鋼板は、酸化層の厚さ d は 10 ～
400 n m の範囲内であったが、酸化層の厚さ d に対する水酸化物層の厚さ
d 1 の比率が 30 % よりも高かった。

[0079] 代符 a 3 の A l めっき鋼板は、酸化層の厚さ d に対する水酸化物層の厚さ
d 1 の比率は 30 % 以下であったが、酸化層の厚さ d が 400 n m よりも大
きかった。代符 a 5 及び a 7 の A l めっき鋼板は、酸化層の厚さ d に対する
水酸化物層の厚さ d 1 の比率は 30 % 以下であったが、酸化層の厚さ d が 1
0 n m よりも小さかった。代符 a 8 の A l めっき鋼板は、酸化層の厚さ d に
対する水酸化物層の厚さ d 1 の比率が 30 % よりも高く、酸化層の厚さ d も
10 n m よりも小さかった。

[0080] 以上、本発明の実施形態を説明したが、上述した実施形態は本発明を実施
するための例示にすぎない。よって、本発明は上述した実施形態に限定され
ることなく、その趣旨を逸脱しない範囲で、上述した実施形態を適宜変形し
て実施することが可能である。

符号の説明

[0081] 1 A l めっき鋼板

10 鋼基材

20 A l めっき層

30 酸化層

31 水酸化物層

32 酸化物層

請求の範囲

[請求項1]

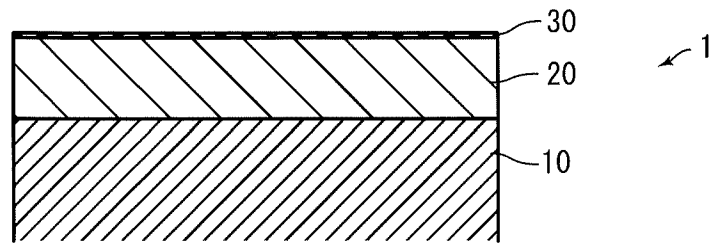
ホットスタンプ用のA l めっき鋼板であって、
鋼基材と、
前記鋼基材の上に形成された、A l とS i とを含むめっき層である
A l めっき層と、
前記A l めっき層の上に形成された酸化層とを備え、
前記鋼基材の化学組成が、質量％で、
C : 0.1～0.6％、
S i : 0.01～1.50％、
M n : 0.10～3.00％、
P : 0.05％以下、
S : 0.020％以下、
A l : 0.10％以下、
T i : 0.01～0.10％、
B : 0.0001～0.0100％、
N : 0.015％以下、
C r : 0～1.0％、
M o : 0～1.0％、
N i : 0～1.0％、
C u : 0～1.0％、
N b : 0～1.0％、
残部：F e 及び不純物であり、
前記酸化層の厚さが、10～400nmであり、
前記酸化層は、水酸化物層を含み、前記酸化層の厚さに対する前記
水酸化物層の厚さの比率が30％以下である、A l めっき鋼板。
ここで、前記酸化層の厚さは、X線光電子分光法による深さ方向分
析において、酸化物の積分強度が最大値の1／2になるときの表面か
らの深さとし、前記水酸化物層の厚さは、X線光電子分光法による深

さ方向分析において、水酸化物の積分強度が最大値の $1/2$ になるときの表面からの深さとする。

- [請求項2] 請求項1に記載のA I めっき鋼板の製造方法であって、
A I めっきされた鋼板を $120 \sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱する予備酸化工程を含む、A I めっき鋼板の製造方法。
- [請求項3] 請求項1に記載のA I めっき鋼板をホットスタンプする工程を含む、ホットスタンプ成形体の製造方法。

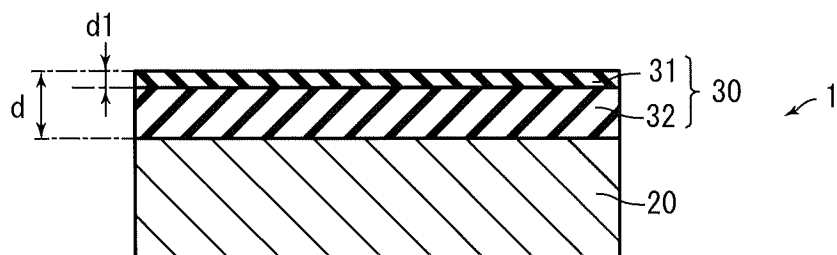
[図1]

Fig. 1



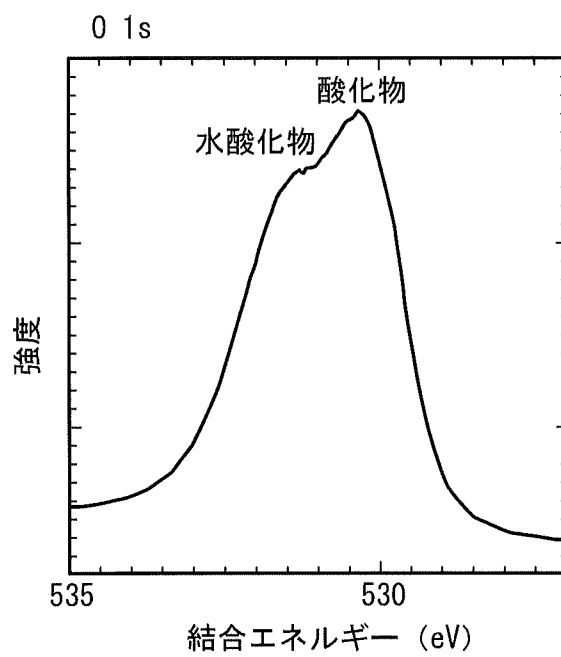
[図2]

Fig. 2



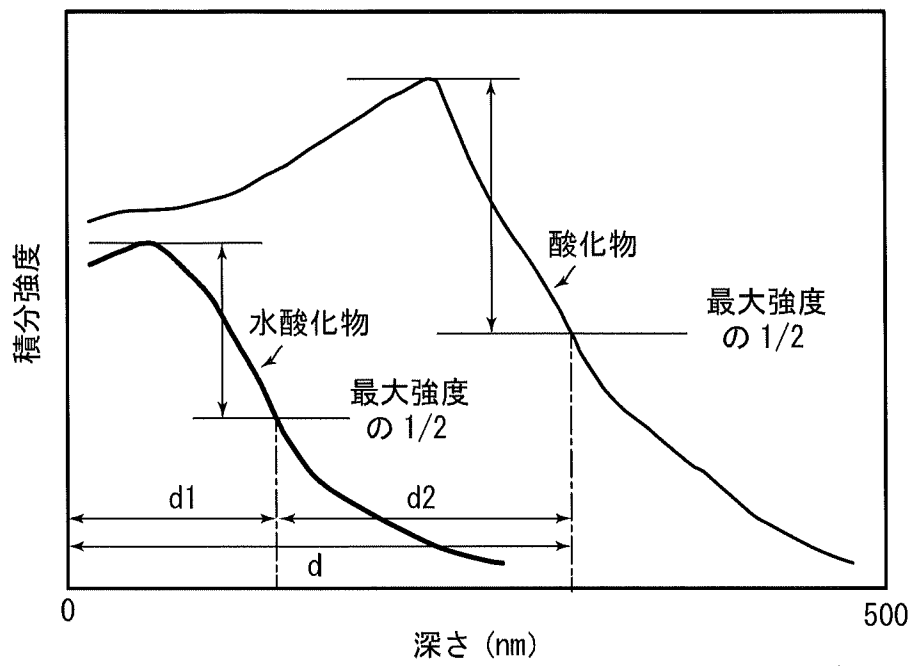
[図3]

Fig. 3



[図4]

Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/027091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C23C 2/12</i> (2006.01)i; <i>C22C 21/00</i> (2006.01)i; <i>C22C 21/02</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/00</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/58</i> (2006.01)i; <i>C23C 2/28</i> (2006.01)i; <i>C23C 2/40</i> (2006.01)i FI: C23C2/12; C23C2/28; C22C38/58; C22C38/00 301T; C22C21/00 N; C22C21/02; C23C2/40 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C2/12; C22C21/00; C22C21/02; C22C38/00; C22C38/58; C23C2/28; C23C2/40 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-162508 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 18 October 2018 (2018-10-18) entire text</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/157665 A1 (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 06 October 2016 (2016-10-06) entire text</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/193434 A1 (ARCELORMITTAL) 10 October 2019 (2019-10-10) entire text</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2019/0040513 A1 (SALZGITTER FLACHSTAHL GMBH) 07 February 2019 (2019-02-07) entire text</td> <td>1-3</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2018-162508 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 18 October 2018 (2018-10-18) entire text	1-3	A	WO 2016/157665 A1 (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 06 October 2016 (2016-10-06) entire text	1-3	A	WO 2019/193434 A1 (ARCELORMITTAL) 10 October 2019 (2019-10-10) entire text	1-3	A	US 2019/0040513 A1 (SALZGITTER FLACHSTAHL GMBH) 07 February 2019 (2019-02-07) entire text	1-3
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	JP 2018-162508 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 18 October 2018 (2018-10-18) entire text	1-3															
A	WO 2016/157665 A1 (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 06 October 2016 (2016-10-06) entire text	1-3															
A	WO 2019/193434 A1 (ARCELORMITTAL) 10 October 2019 (2019-10-10) entire text	1-3															
A	US 2019/0040513 A1 (SALZGITTER FLACHSTAHL GMBH) 07 February 2019 (2019-02-07) entire text	1-3															
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 25 August 2022		Date of mailing of the international search report 06 September 2022															
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/027091

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-162508	A	18 October 2018	(Family: none)	
WO	2016/157665	A1	06 October 2016	US 2018/0087850	A1
				entire text	
				EP 3282040	A1
				KR 10-2017-0118212	A
				CN 107406990	A
WO	2019/193434	A1	10 October 2019	US 2020/0399734	A1
				EP 3762518	A1
				KR 10-2020-0108057	A
				CN 111742069	A
				JP 2021-517204	A
US	2019/0040513	A1	07 February 2019	EP 3414355	A1
				CN 108699665	A
				KR 10-2018-0112799	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 2/12(2006.01)i; C22C 21/00(2006.01)i; C22C 21/02(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/58(2006.01)i; C23C 2/28(2006.01)i; C23C 2/40(2006.01)i FI: C23C2/12; C23C2/28; C22C38/58; C22C38/00 301T; C22C21/00 N; C22C21/02; C23C2/40		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C2/12; C22C21/00; C22C21/02; C22C38/00; C22C38/58; C23C2/28; C23C2/40 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-162508 A（日新製鋼株式会社）18.10.2018（2018 - 10 - 18） 全文	1-3
A	WO 2016/157665 A1（日新製鋼株式会社）06.10.2016（2016 - 10 - 06） 全文	1-3
A	WO 2019/193434 A1（アルセロールミタル）10.10.2019（2019 - 10 - 10） 全文	1-3
A	US 2019/0040513 A1（SALZGITTER FLACHSTAHL GMBH）07.02.2019（2019 - 02 - 07） 全文	1-3
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25.08.2022		国際調査報告の発送日 06.09.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 松村 駿一 4E 2561 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/027091

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-162508	A	18.10.2018	(ファミリーなし)	
WO	2016/157665	A1	06.10.2016	US 2018/0087850	A1
				全文	
				EP 3282040	A1
				KR 10-2017-0118212	A
				CN 107406990	A
WO	2019/193434	A1	10.10.2019	US 2020/0399734	A1
				EP 3762518	A1
				KR 10-2020-0108057	A
				CN 111742069	A
				JP 2021-517204	A
US	2019/0040513	A1	07.02.2019	EP 3414355	A1
				CN 108699665	A
				KR 10-2018-0112799	A