

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/196149 A1

(51) 国際特許分類:

C21D 9/46 (2006.01) *C23C 2/06* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *C23C 2/40* (2006.01)
C22C 38/14 (2006.01) *C23C 8/16* (2006.01)
C22C 38/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011959

(22) 国際出願日: 2020年3月18日(18.03.2020)

(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 2019-055044 2019年3月22日(22.03.2019) 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: 植杉 真也 (UESUGI, Shinya); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 平田 健太郎 (HIRATA, Kentaro); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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.

(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))

(54) Title: MOLTEN Zn-Al-Mg-PLATED STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板およびその製造方法

(57) Abstract: Realized is a plated steel sheet that exhibits both strength and workability. In this molten Zn-Al-Mg-plated steel sheet, a steel base material contains, in terms of mass%, 0.050-0.180% of C, 0.001-0.50% of Si, 1.00-2.80% of Mn, 0.01-0.10% of Ti and 0.0005-0.0100% of B. The average particle diameter of cementite following winding in a hot rolling step is 2 μm or less. Following a continuous molten zinc plating step, the metal structure has a ferrite phase and a second phase at an areal ratio of not less than 15% and less than 45%. The second phase is constituted from martensite or martensite and bainite, and has an average crystal grain diameter of 8 μm or less.

(57) 要約: 強度と加工性とを両立しためっき鋼板を実現する。熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板において、鋼基材は、質量%で、C: 0.050~0.180%、Si: 0.001~0.50%、Mn: 1.00~2.80%、Ti: 0.01~0.10%、およびB: 0.0005~0.0100%を含み、熱間圧延工程での巻取り後のセメントライト平均粒径が2μm以下であり、連続熔融亜鉛めっき工程後の金属組織は、フェライト相と、面積率15%以上45%未満の第二相とを有し、第二相は、マルテンサイトまたは、マルテンサイトおよびベイナイトにより構成され平均結晶粒径が8μm以下である。



WO 2020/196149 A1

明 細 書

発明の名称：

溶融 $Zn-AI-Mg$ 系めっき鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、溶融 $Zn-AI-Mg$ 系めっき鋼板およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車や建材の分野では軽量化および省資源化を目的とした高強度高防錆鋼板のニーズが高まっている。その高強度高防錆鋼板は、プレス加工や曲げ加工をはじめ様々な加工が施されるため、高強度および高耐食性であることに加え、加工性に優れることも重要である。しかしながら、材料の加工性は強度が上昇するのに伴って劣化するため、例えば、自動車の構造用部材および補強用部材において要求される最大引張強度 780MPa 以上のような高強度と、加工性とを両立させることができる技術の確立が望まれる。

[0003] 例えば、特許文献1には、鋼板に Si 、 Nb および Ti を添加することにより、マルテンサイトおよびベイナイト組織等の硬質相と、フェライト相との硬度差を小さくすることで、 780MPa 以上の高い引張強度と、加工性とを両立させる技術が開示されている。

[0004] また、耐食性の観点からは、防錆効果の高い表面処理鋼板として溶融 $Zn-AI-Mg$ 系めっき鋼板が知られている。近年、意匠性などの観点から黒色の外観を有する鋼板のニーズが高まってきていることから、めっき層自体が黒色化されている溶融 $Zn-AI-Mg$ 系めっき鋼板の需要はますます増大している。特許文献2には、引張強度 780MPa 以上の高強度を有し、曲げ加工性に優れる溶融 $Zn-AI-Mg$ 系めっき鋼板が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開 $2006-283156$ 号公報」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2014-189812号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、鋼板へ多量にTiを添加すると再結晶温度の上昇を招くため、めっき工程での還元加熱温度を高くする必要がある。還元加熱温度の高温化はめっき不良の原因となるため、特許文献1に記載されている技術はめっき鋼板に好適とはいえない。また、特許文献2に記載の製造方法によれば、熱間圧延条件によってはめっき後のマルテンサイト量が減少する恐れがあることから、780MPa以上の強度が安定して得られない場合があった。
- [0007] 本発明の一態様は、780MPa以上の引張強度と、高い加工性とを安定して両立した溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板を実現することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板は、鋼基材の表面に溶融Zn-AI-Mg系めっき層を有する溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板において、前記鋼基材は、質量%で、C：0.050～0.180%、Si：0.001～0.50%、Mn：1.00～2.80%、Ti：0.01～0.10%、およびB：0.0005～0.0100%を含み、残部がFeおよび不可避免の不純物を含み、熱間圧延工程での巻取り後におけるセメントタイトの平均粒径が2μm以下であり、連続溶融亜鉛めっき工程後の金属組織は、フェライト相と、面積率15%以上45%未満の第二相を有し、前記第二相は、マルテンサイトまたは、マルテンサイトおよびベイナイトにより構成され、平均結晶粒径が8μm以下である。
- [0009] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板の製造方法は、熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、焼鈍および溶融Zn-AI-Mg系めっきをこの順で行う連続溶融亜鉛めっき工程と、をこの順で含む、鋼基材の表面に溶融Zn-AI-Mg系めっき層を有する溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板の製造方法であって、前記熱間圧延工

程は、熱間圧延後の平均冷却速度が $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上 $80^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満であり、巻取り温度が 400°C 以上 600°C 未満である。

発明の効果

[0010] 本発明の一態様によれば、 780MPa 以上の引張強度と、高い加工性とを安定して両立した溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき鋼板を実現できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施例における各鋼の成分を示す図である。

[図2]本発明の一実施例における各鋼の製造条件および特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。なお、以下の記載は発明の趣旨をより良く理解させるためのものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「 $A\sim B$ 」は、「 A 以上 B 以下」を意味する。

[0013] [基材鋼板の化学組成]

めっき原板に相当する基材鋼板の成分元素について説明する。本明細書において、基材鋼板の化学組成に関する「%」は特に断らない限り「質量%」を意味する。

[0014] (C)

C(炭素)は、鋼の高強度化に必要な元素である。引張強さ 780MPa 以上の強度レベルを得るためには 0.050% 以上のC含有量を必要とする。ただし、C含有量が過剰になると組織の不均一性が顕著となり、加工性が低下する。そのため、C含有量は 0.180% 以下に制限され、 0.160% 以下に管理してもよい。

[0015] (Si)

Si(ケイ素)は、高強度化に有効である他、セメントタイトの析出を抑制する作用を有し、パーライト等の生成を抑制するうえで有効である。これらの作用を十分に発揮させるために 0.001% 以上のSi含有量を確保する。ただし、多量にSiを含有すると、鋼板表面にSi濃化層が生じ、めっき性

の低下を招く要因となる。そのため、S i 含有量は0.50%以下に制限され、0.25%以下とすることがより好ましい。

[0016] (Mn)

Mn (マンガン) は、高強度化に有効である。引張強さ780MPa以上の強度レベルを安定して得るために1.00%以上のMn含有量を確保する。ただし、Mn含有量が過大になると偏析が生じやすくなり加工性が低下する。そのため、Mn含有量は2.80%以下とする。

[0017] (Ti)

鋼板は、0.01質量%以上0.1質量%以下のTi (チタン) を含む。TiはCと反応することにより、Tiを含む炭化物が微細な粒子として析出し、鋼板の高強度化に有効な元素である。また、Tiは鋼中のS (硫黄) およびN (窒素) との親和性も高いため、Cと反応し析出物を生成するだけでなく、SおよびNとも反応し析出物を生成する。オーステナイトフェライト変態を抑制するのに必要なBはNと結合しやすいことから、Tiの添加は、固溶したBの含有量の確保に有効である。Tiの含有量が0.01質量%以上であることにより、オーステナイトフェライト変態を抑制するのに必要な固溶したBの含有量が確保され、析出物を微細析出させる効果が顕著に表れる。また、Tiの含有量が0.1質量%以下であることにより、基材鋼板におけるTiの含有量が過剰とならず、基材鋼板の製造コストを抑制できる。

[0018] (B)

B (ホウ素) は、鋼のオーステナイトフェライト変態を抑制し、変態組織強化に寄与する。オーステナイトフェライト変態の抑制によりTi系炭化物等の析出開始温度を低下させ、それらの炭化物を微細化させる効果を有する。上記効果を十分に得るために、0.0005%以上のB含有量を確保する。0.0010%以上とすることがより効果的である。ただし、多量のB含有は硼化物の生成による加工性低下を招く要因となる。Bを添加する場合は0.0100%以下の範囲で行う必要があり、0.0050%以下に管理して

もよい。

[0019] (P)

P (リン) は、固溶強化に有効であるため、0.005%以上のP含有量を確保することが好ましい。0.010%以上に管理してもよい。ただし、P含有量が過大になると偏析が生じやすくなり加工性が低下する。P含有量は0.050%以下に制限される。

[0020] (S)

S (硫黄) は加工性を低下させる要因となる。Sの含有量は0.020%まで許容される。ただし、過剰な低S化は製鋼負荷の増大を招くので、通常、S含有量は0.001%以上であってよい。

[0021] (Al)

Al (アルミニウム) は、脱酸作用を有する。その作用を十分に発揮させるために、鋼中のAl含有量が0.005%以上となるようにAlを添加することが望ましい。ただし、過剰のAl含有は加工性の低下を招く。そのため、Al含有量は0.100%以下に制限され、0.050%以下に管理してもよい。

[0022] (Nb、V)

Nb (ニオブ) およびV (バナジウム) は、Tiと同様に、組織の微細化によって組織の均一性を向上させるとともに、炭化物の粒子分散強化により、曲げ性等の加工性を劣化させることなく強度向上に寄与する。したがって、必要に応じてNb、Vの1種または2種を含有させてもよい。上記効果を十分に得るためには、Nbについては0.01%以上、Vについては0.03%以上の含有量を確保することがより効果的である。ただし、これらの元素を多量に含有すると加工性の低下を招く。そのため、これらの1種または2種を添加する場合、Nb含有量は0.10%以下、V含有量も0.10%以下の範囲とする。

[0023] (Mo、Cr)

Mo (モリブデン) およびCr (クロム) は、いずれも固溶強化によって

強度を向上させる作用を有するので、必要に応じてMo、Crの1種または2種を含有させてもよい。上記作用を十分に発揮させるためには、Moについては0.01%以上、Crについても0.01%以上の含有量を確保することがより効果的である。ただし、これらの元素を多量に含有すると延性の低下を招く。そのため、これらの1種または2種を添加する場合、Mo含有量は1.00%以下、Cr含有量も1.00%以下の範囲とする。

[0024] 本実施形態に係る鋼板は、C、Si、Mn、Ti、およびBを含み、さらにその他の成分として上述した各成分を含み得る。好適な態様としては、P、S、およびAlの1種以上をさらに含むものである。より好適な態様では、これらをすべて含んでいる。さらに別の態様では、C、Si、Mn、Ti、およびBに加えて、P、S、およびAlの1種以上を含み、好ましくは全てを含んでいる態様において、Nb、V、Cr、およびMoの1種以上をさらに含むものが挙げられる。なお、残部はFeおよび不可避免の不純物を含む。

[0025] [鋼基材の金属組織]

本発明では、主相フェライトに第二相としてマルテンサイトまたは、マルテンサイトとベイナイトとが分散した複合組織を持つDP（デュアルフェイズ）鋼板を鋼基材の適用対象としている。溶融亜鉛めっき後の金属組織において、主相フェライトに分散するマルテンサイトまたは、マルテンサイトとベイナイトとにより構成された第二相は、面積率で合計15%以上45%未満とする。第二相の面積率が15%に満たないと780MPa以上の引張強さを安定して得ることが困難となる。逆に45%以上になると硬くなりすぎて加工性が低下する。

[0026] 第二相はマルテンサイトのみであることが最も好ましいが、部分的にベイナイトが分散していてもよい。例えば、マルテンサイトとベイナイトとの合計体積に占めるベイナイトの体積の割合は、0～5%の範囲であることがより好ましい。後述する実施例における本発明例はいずれもこの条件を満たしている。

[0027] 本発明では、組織を微細化することにより加工性を向上させている。板厚 0.8～2.0 mm 程度のめっき鋼板を使用して自動車の構造用部材および補強用部材を製造する場合を考慮すると、第二相の平均結晶粒径が $8\ \mu\text{m}$ 以下に微細化されているとき、十分な加工性が確保され、設計自由度の拡大に有用となることがわかった。主相であるフェライトも微細化されていることが好ましいが、加工性に関しては特に第二相の平均結晶粒径が重要である。

[0028] 第二相の平均結晶粒径が $8\ \mu\text{m}$ 以下となる後述の製造条件を採用すれば、フェライト相も十分に微細化される。例えば、フェライト相の平均結晶粒径は $10\ \mu\text{m}$ 以下となる。後述する実施例において第二相の平均結晶粒径が $8\ \mu\text{m}$ 以下であるものは、いずれもフェライト相の平均結晶粒径は $10\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0029] [製造方法]

上述の溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板は、鋼スラブに熱間圧延、酸洗、冷間圧延、焼鈍、溶融亜鉛めっきの各工程をこの順に施す、一般的な溶融亜鉛系めっき鋼板の製造ラインを利用して製造することができる。鋼材の強度および加工性を両立させるためには、鋼基材の化学組成をコントロールすることに加え、結晶粒径が十分に微細化するよう、製造条件を工夫する必要がある。具体的には、熱間圧延工程において、平均冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上 $80^\circ\text{C}/\text{秒}$ 未満とし、巻取り温度を 400°C 以上 600°C 未満とする。

[0030] なお、熱間圧延工程において $830\sim 940^\circ\text{C}$ の仕上圧延温度により熱間圧延を施し、冷間圧延工程において冷間圧延率を $40\sim 70\%$ とし、焼鈍工程において $740\sim 880^\circ\text{C}$ により焼鈍を施した後、めっき浴に浸漬するまでの冷却過程で少なくとも 450°C までの平均冷却速度を $5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上とすることが、より好ましい。

[0031] (熱間圧延工程)

上記の熱間圧延工程では、熱間圧延における仕上圧延温度を $830\sim 940^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。仕上圧延温度が 830°C 以上であることにより、鋼板の変形抵抗が高くなり、熱間圧延による鋼板の製造性の低下を防止

することができる。また、仕上圧延温度が 940°C 以下であることにより、コイル表面におけるスケール疵の発生を防ぎ、表面品質の低下を抑制することができる。

[0032] 仕上圧延後の鋼板（熱延鋼板）は、 $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上 $80^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満の平均冷却速度で、 400°C 以上 600°C 未満の巻取り温度まで冷却される。平均冷却速度が $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下の場合、または巻取り温度が 600°C 以上の場合、熱延鋼板組織のセメントイトが粗大化し、溶融亜鉛めっき工程での還元加熱において粗大なセメントイトの一部が未溶解炭化物として残存する。その結果、溶融亜鉛めっき後のマルテンサイト量が減少し、 780MPa 以上の引張強度が得られない。また、平均冷却速度が $80^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上の場合、または巻取り温度が 400°C 未満の場合、転位密度が高くなることで熱延鋼板の硬さが増大し、冷間圧延工程での負荷が増大するだけでなく、溶融亜鉛めっき工程後の加工性の低下を招く。

[0033] $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上 $80^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満の平均冷却速度および 400°C 以上 600°C 未満の巻取り温度であれば、熱間圧延での巻取り後におけるセメントイト粒径は $2\mu\text{m}$ 以下となる。これにより、溶融亜鉛めっき工程での還元加熱において、未溶解炭化物の残存を抑制することができるため、溶融亜鉛めっき後のマルテンサイト量が増加する。したがって、 780MPa 以上の、強度および加工性を高いレベルで両立しためっき鋼板を安定して製造することができる。

[0034] （冷間圧延工程）

上記の冷間圧延工程では、冷間圧延率を $40\sim 70\%$ とすることが好ましい。 40% 未満の冷間圧延率では焼鈍後の組織が粗大となり曲げ性が低下する。一方、 70% を超える冷間圧延率では、冷間圧延による組織微細化効果が飽和する。また、過度に高い冷間圧延率を付与することは冷間圧延工程の負荷を増大させ好ましくない。この冷間圧延工程での冷間圧延率が上記の範囲となるように、最終的な目標板厚に応じて熱間圧延後の板厚を調整しておく。場合によっては、熱間圧延後、この冷間圧延工程の前に、中間冷間圧延

+中間焼鈍の工程を挿入してもよい。

[0035] (連続溶融亜鉛めっき工程)

連続溶融亜鉛めっき工程では、焼鈍および溶融Zn-Al-Mg系めっきを順次行う。

[0036] 溶融亜鉛めっき浴に浸漬する直前に行う焼鈍では、還元性雰囲気下において、材料温度（最高到達温度）が740～880℃となるように加熱してもよい。材料温度が740℃に達しないと再結晶化が不十分となって未再結晶組織が残存しやすいため、良好な加工性を安定して得ることが難しい。880℃を超えるとオーステナイト母相の結晶粒が粗大化し、良好な加工性を付与するために必要な第二相の微細化が不十分となる。材料温度が740～880℃の範囲に保持する時間は、例えば60秒以下の範囲で設定すればよい。

[0037] 焼鈍後の冷却過程では、少なくとも450℃までの平均冷却速度が5℃/秒以上となるようにすることが好ましい。この温度域での冷却速度がこれより遅いと、部分的にパーライトが生成しやすくなり、780MPa以上の高強度を安定して得ることが困難となる。また、フェライト粒径および第二相粒径の微細化の点からも、冷却速度は5℃/秒以上とすることが有効である。本発明で対象とする鋼は上記のように所定のTiおよび必要に応じてNbを含有しているので、加熱後の冷却速度をこのように選定することでフェライトの平均結晶粒径が10μm以下、かつ第二相の平均結晶粒径が8μm以下である微細な組織を得ることができる。

[0038] この焼鈍は、焼鈍および溶融Zn-Al-Mg系めっきを1回のライン通板で行うことが可能な連続めっきラインで行うことが望ましい。焼鈍後の上記冷却において、溶融亜鉛めっき浴に浸漬する際の適正材温まで冷却した後、鋼板を直接溶融亜鉛めっき浴に浸漬する。焼鈍雰囲気は還元性雰囲気とし、めっき浴中に浸漬されるまで鋼板が大気に触れないように管理される。

[0039] 溶融Zn-Al-Mg系めっきは、従来から実施されている方法を採用すればよい。めっき浴組成は、例えば、質量%で、Al：3.0～22.0%、

Mg : 0.05 ~ 10.0%、Ti : 0 ~ 0.10%、B : 0 ~ 0.05%、Si : 0 ~ 2.0%、Fe : 0 ~ 2.0%、残部がZnおよび不可避免の不純物である組成が好適である。得られるめっき鋼板のめっき層組成は、めっき浴組成をほぼ反映したものとなる。

[0040] 得られためっき鋼板は、密閉容器中で水蒸気に接触させて、めっき層を黒色化する。この工程により、めっき層表面の明度（L*値）を60以下（好ましくは40以下、さらに好ましくは35以下）にまで低下させることができる。これにより、熔融Zn-Al-Mg系めっき層の表層に、Znの黑色酸化物が存在し、表面の明度L*が60以下である鋼板が得られる。めっき鋼板の表層がこのような明度であれば、黒色の、意匠性に優れためっき鋼板が得られる。なお、必要とする明度L*に応じて、水蒸気への接触時間等が適宜設定される。めっき層表面の明度（L*値）は、分光型色差計を用いて測定される。

[0041] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0042] 本発明の一実施例について以下に説明する。

[0043] 〔試験方法〕

図1に示す化学組成を有するスラブを加熱温度1250℃、仕上げ圧延温度880℃、仕上圧延から巻取りまでの平均冷却速度を15~70℃/秒、巻取り温度420~630℃で熱間圧延して、板厚1.8~2.8mmの熱延鋼板を得た。熱延鋼板を酸洗後、45~65%の圧延率で冷間圧延して板厚1.0mmのめっき原板（鋼基材）とし、これを連続熔融めっきラインに通板して、水素-窒素混合ガス雰囲気中750~850℃の種々の温度で焼鈍し、8~12℃/秒の冷却速度により約420℃まで冷却した。

[0044] その後、鋼板表面が大気に触れない状態のまま下記の浴組成の熔融Zn-

Al-Mg系めっき浴中に浸漬した後引き上げ、ガスワイピング法にて、めっき付着量を片面あたり約90g/m²に調整することにより熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板を製造し、これを供試材とした。めっき浴温は約410℃であった。

[0045] めっき浴組成は以下の通りである；

質量%で、Al：6%、Mg：3%、Ti：0.002%、B：0.0005%、Si：0.01%、Fe：0.1%、残部：Zn。

[0046] 各鋼（本発明例：鋼A～G、比較例：鋼a）の製造条件を図2に示した。このうち、「CT」は巻取り温度を示し、「冷却速度」は、熱間圧延における仕上圧延から巻取りまでの平均冷却速度を示し、「焼鈍温度」は連続熔融亜鉛めっきラインでの還元加熱温度を示す。

[0047] 〔試験項目〕

得られた供試材のめっき鋼板について、以下の試験を行った。

[0048] （引張特性）

試験片の長手方向がめっき原板（鋼基材）の圧延方向に対し直角となるように採取したJIS5号試験片を用い、JIS Z2241に従い引張強さTS、全伸びTEIを求めた。

[0049] （曲げ試験）

試験片の長手方向がめっき原板（鋼基材）の圧延方向に対し直角となるように採取した曲げ試験片を用いて、JIS Z2248に従い曲げ角度45度のVブロック曲げ試験を実施した。試験後に、曲げ部を曲げの外側から目視にて観察し、割れが認められない最小の曲げ先端内側半径を限界曲げ半径Rとして算出し、限界曲げ半径Rを板厚tにより除した値を、曲げ性の指標R/tとして求めた。

[0050] （金属組織）

熱延材およびめっき材の金属組織は、圧延方向と平行な断面（L断面）を走査型電子顕微鏡にて観察した。熱延材については、ピクラル試薬によってエッチングした後、10視野の画像解析を行ってセメントタイトの平均粒径

を求めた。

[0051] また、めっき材については、いずれもフェライトを主相とし、第二相としてマルテンサイトまたはマルテンサイトとベイナイトが存在する金属組織を呈していた。10視野の画像解析を行い、第二相の面積率および平均結晶粒径（円相当径）を求めた。

[0052] [試験結果]

以上の試験項目についての試験結果を図2にまとめて示す。なお、図2中の下線を付した項目は、本発明規定範囲外または特性不十分であることを示す。

[0053] 本発明例のものは、いずれも熱延材のセメンタイト粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、めっき材のマルテンサイトまたはマルテンサイトおよびベイナイトにより構成される第二相の面積率が15%以上45%未満、当該第二相の平均結晶粒径が $8\mu\text{m}$ 以下、引張強さTSが780MPa以上、引張強さTS×全伸びT_ELが14000MPa・%以上、かつ曲げ性の指標R/tが1.5以下であった。すなわち、本発明例では、強度と加工性とを高いレベルで両立しためっき鋼板が安定して得られた。

[0054] 一方、鋼板の化学組成、巻取り温度（CT）、または仕上圧延から巻取りまでの平均冷却速度のいずれかの一つ以上の条件において、本発明規定範囲外の条件により製造された供試材（比較例）はいずれも、上記第二相の面積率が15%未満となり、引張強さTSが780MPa以下となった。すなわち、本発明において求められる強度を満たすめっき鋼板は得られなかった。

[0055] [まとめ]

本発明の一態様に係る溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板は、鋼基材の表面に溶融Zn-AI-Mg系めっき層を有する溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板において、前記鋼基材は、質量%で、C：0.050～0.180%、Si：0.001～0.50%、Mn：1.00～2.80%、Ti：0.01～0.10%、およびB：0.0005～0.0100%を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物を含み、熱間圧延工程での巻取り後におけるセメンタイ

トの平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、連続溶融亜鉛めっき工程後の金属組織は、フェライト相と、面積率15%以上45%未満の第二相を有し、前記第二相は、マルテンサイトまたは、マルテンサイトおよびベイナイトにより構成され、平均結晶粒径が $8\mu\text{m}$ 以下である。

[0056] 本発明の一態様に係る溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板は、質量%で、
P: 0.005~0.050%、S: 0.001~0.020%、およびAl: 0.005~0.100%の1種以上をさらに含んでもよい。

[0057] 本発明の一態様に係る溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板は、質量%で、
Nb: 0~0.10%、V: 0~0.10%、Cr: 0~1.00%、およびMo: 0~1.00%の1種以上をさらに含んでもよい。

[0058] 本発明の一態様に係る溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板は、前記溶融Zn-Al-Mg系めっき層の表層は、Znの黑色酸化物が存在し、表面の明度L*が60以下であってもよい。

[0059] 本発明の一態様に係る溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の製造方法は、熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、焼鈍および溶融Zn-Al-Mg系めっきをこの順で行う連続溶融亜鉛めっき工程と、をこの順で含む、鋼基材の表面に溶融Zn-Al-Mg系めっき層を有する溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の製造方法であって、前記熱間圧延工程は、熱間圧延後の平均冷却速度が $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上 $80^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満であり、巻取り温度が 400°C 以上 600°C 未満である。

[0060] 本発明の一態様に係る溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の製造方法は、前記鋼基材は、質量%で、C: 0.050~0.180%、Si: 0.001~0.50%、Mn: 1.00~2.80%、Ti: 0.01~0.10%、およびB: 0.0005~0.0100%を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物を含み、前記熱間圧延工程での巻取り後におけるセメンタイトの平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、前記連続溶融亜鉛めっき工程後の金属組織は、フェライト相と、面積率15%以上45%未満の第二相を有し、前記第二相は、マルテンサイトまたは、マルテンサイトおよびベイナイトにより構成され、平

均結晶粒径が $8\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0061] 本発明の一態様に係る溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき鋼板の製造方法は、前記鋼基材は、質量%で、 $\text{P}:0.005\sim0.050\%$ 、 $\text{S}:0.001\sim0.020\%$ 、および $\text{Al}:0.005\sim0.100\%$ の1種以上をさらに含んでいてもよい。

[0062] 本発明の一態様に係る溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき鋼板の製造方法は、前記鋼基材は、質量%で、 $\text{Nb}:0\sim0.10\%$ 、 $\text{V}:0\sim0.10\%$ 、 $\text{Cr}:0\sim1.00\%$ 、および $\text{Mo}:0\sim1.00\%$ の1種以上をさらに含んでいてもよい。

[0063] 本発明の一態様に係る溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき鋼板の製造方法は、前記溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき層の表層は、 Zn の黑色酸化物が存在し、表面の明度 L^* が60以下であってもよい。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼基材の表面に溶融Zn-AI-Mg系めっき層を有する溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板において、
- 前記鋼基材は、質量%で、C：0.050～0.180%、Si：0.001～0.50%、Mn：1.00～2.80%、Ti：0.01～0.10%、およびB：0.0005～0.0100%を含み、残部がFeおよび不可避免の不純物を含み、
- 熱間圧延工程での巻取り後におけるセメンタイトの平均粒径が2 μ m以下であり、
- 連続溶融亜鉛めっき工程後の金属組織は、フェライト相と、面積率15%以上45%未満の第二相とを有し、
- 前記第二相は、マルテンサイトまたは、マルテンサイトおよびベイナイトにより構成され、平均結晶粒径が8 μ m以下である、溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板。
- [請求項2] 質量%で、P：0.005～0.050%、S：0.001～0.020%、およびAl：0.005～0.100%の1種以上をさらに含む、請求項1に記載の溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板。
- [請求項3] 質量%で、Nb：0～0.10%、V：0～0.10%、Cr：0～1.00%、およびMo：0～1.00%の1種以上をさらに含む、請求項1または2に記載の溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板。
- [請求項4] 前記溶融Zn-AI-Mg系めっき層の表層は、
- Znの黒色酸化物が存在し、表面の明度L*が60以下である、請求項1から3の何れか1項に記載の溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板。
- [請求項5] 熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、焼鈍および溶融Zn-AI-Mg系めっきを順次行う連続溶融亜鉛めっき工程と、をこの順で含む、鋼基材の表面に溶融Zn-AI-Mg系めっき層を有する溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板の製造方法であって、

前記熱間圧延工程は、

熱間圧延後の平均冷却速度が $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上 $80^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満であり、

巻取り温度が 400°C 以上 600°C 未満である、溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき鋼板の製造方法。

[請求項6] 前記鋼基材は、質量%で、 $\text{C}:0.050\sim0.180\%$ 、 $\text{Si}:0.001\sim0.50\%$ 、 $\text{Mn}:1.00\sim2.80\%$ 、 $\text{Ti}:0.01\sim0.10\%$ 、および $\text{B}:0.0005\sim0.0100\%$ を含み、残部が Fe および不可避免的不純物を含み、

前記熱間圧延工程での巻取り後におけるセメンタイトの平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、

前記連続溶融亜鉛めっき工程後の金属組織は、フェライト相と、面積率 15% 以上 45% 未満の第二相を有し、

前記第二相は、マルテンサイトまたは、マルテンサイトおよびベイナイトにより構成され、平均結晶粒径が $8\mu\text{m}$ 以下である、請求項5に記載の溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき鋼板の製造方法。

[請求項7] 前記鋼基材は、質量%で、 $\text{P}:0.005\sim0.050\%$ 、 $\text{S}:0.001\sim0.020\%$ 、および $\text{Al}:0.005\sim0.100\%$ の1種以上をさらに含む、請求項6に記載の溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき鋼板の製造方法。

[請求項8] 前記鋼基材は、質量%で、 $\text{Nb}:0\sim0.10\%$ 、 $\text{V}:0\sim0.10\%$ 、 $\text{Cr}:0\sim1.00\%$ 、および $\text{Mo}:0\sim1.00\%$ の1種以上をさらに含む、請求項6または7に記載の溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき鋼板の製造方法。

[請求項9] 前記溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき層の表層は、

Zn の黑色酸化物が存在し、表面の明度 L^* が 60 以下である、請求項5から8の何れか1項に記載の溶融 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき鋼板の製造方法。

[図1]

図 1

各鋼の鋼成分

鋼	化学組成 (質量%)													区分
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	B	Nb	V	Cr	Mo	N	
A	0.110	0.40	2.00	0.020	0.002	0.043	0.03	0.0032			0.40		0.003	本発明例
B	0.095	0.10	2.00	0.020	0.003	0.045	0.03	0.0030					0.002	
C	0.080	0.08	1.80	0.017	0.002	0.043	0.03	0.0032	0.04				0.003	
D	0.130	0.82	1.65	0.022	0.008	0.036	0.06	0.0006					0.004	
E	0.083	0.09	1.40	0.016	0.002	0.045	0.04	0.0029			0.85		0.003	
F	0.080	0.25	1.78	0.020	0.003	0.045	0.03	0.0030		0.08			0.003	
G	0.070	0.15	1.15	0.022	0.002	0.041	0.04	0.0030				0.80	0.003	
a	0.043	0.05	2.30	0.017	0.003	0.044	0.06	0.0020					0.004	比較例

[図2]

図 2

各鋼の製造条件および引張特性

No.	鋼	熱間圧延			冷間圧延	めっき工程		めっき後の金属組織		引張特性			曲げ性	区分	
		CT (°C)	冷却速度 (°C/秒)	セメント 粒径 (μm)		連続溶融 めっきライン での 焼鈍温度 (°C)	焼鈍後の 冷却速度 (°C/秒)	マルテンサイト または ベイライト 粒径(μm)	マルテンサイト または ベイライト の面積率 (%)	TS(MPa)	T. El (%)	TS×T. El (MPa・%)			
1	A	450	50	1.0		800	8	6.4	36		995	16.0	15920	1.00	本発明例
2	A	580	45	1.5		810	10	7.1	34		964	17.5	16870	0.75	
3	B	440	40	1.0		810	8	5.2	28		832	21.9	18221	1.00	
4	B	570	35	1.7		850	10	6	25		810	22.6	18306	0.75	
5	C	480	35	1.0		810	8	4.4	21		870	21.3	18531	0.50	
6	C	440	40	0.8		750	8	5.3	25		889	19.5	17336	1.00	
7	D	460	45	1.0		830	10	4.8	33		1033	16.3	16859	1.00	
8	D	500	40	1.7		810	10	5.1	31		989	17.2	17011	0.75	
9	E	440	25	1.0		810	10	7.3	25		855	19.5	16673	0.75	
10	E	550	45	1.8		830	12	6.5	26		814	21.4	17420	1.00	
11	F	430	30	0.7		780	8	5.1	22		833	20.2	16827	1.00	
12	F	520	35	1.3		810	10	5.2	25		821	21.5	17652	0.75	
13	G	420	35	0.6		790	8	5.5	23		830	20.0	16600	1.00	
14	D	480	70	0.8		800	10	5.1	25		860	19.0	16340	1.00	
15	B	530	15	2.5		790	8	5.5	13		723	24.2	17497	0.25	比較例
16	C	630	25	2.8		780	8	7.5	11		763	23.4	17854	0.25	
17	E	560	15	3.0		810	10	7.1	12		761	22.5	17123	0.50	
18	F	450	15	2.4		790	8	5.5	12		743	22.5	16718	0.75	
19	a	450	35	0.8		820	8	6.3	13		721	24.0	17304	1.00	

下線： 本発明規定範囲外、または特性不十分

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/14(2006.01)i; C22C 38/38(2006.01)i; C23C 2/06(2006.01)i; C23C 2/40(2006.01)i; C23C 8/16(2006.01)i

FI: C22C38/00 301T; C22C38/14; C22C38/38; C21D9/46 J; C23C2/06; C23C2/40; C23C8/16

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)

C21D8/02; C21D9/46; C22C38/00-C22C38/60; C23C2/06; C23C2/40; C23C8/16

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-153361 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.)	1-3
Y	11.08.2011 (2011-08-11) claims, paragraphs [0001], [0023]-[0030], [0032]-[0037], tables 1-3	4-6
X	JP 2014-189812 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.)	1-3
Y	06.10.2014 (2014-10-06) claims, paragraphs [0001]-	5-8
A	[0002], [0009], [0031]-[0052], tables 1, 4	4, 9
Y	JP 2017-145441 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.)	4, 9
A	24.08.2017 (2017-08-24) claims, paragraphs [0001]-[0009]	1-3, 5-8
Y	WO 2017/169561 A1 (JFE STEEL CORPORATION)	5-9
A	05.10.2017 (2017-10-05) claims, paragraphs [0001], [0037]-[0074], [0077], [0087], [0114]-[0117], tables 1-2	1-4



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
11 June 2020 (11.06.2020)

Date of mailing of the international search report
23 June 2020 (23.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-31728 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 28.02.2019 (2019-02-28) entire text, all drawings	1-9
A	CN 104419867 A (ANGANG STEEL CO., LTD.) 18.03.2015 (2015-03-18) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011959

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-153361 A	11 Aug. 2011	(Family: none)	
JP 2014-189812 A	06 Oct. 2014	US 2016/0032438 A1 claims, paragraphs [0001]-[0002], [0011], [0053]- [0086], tables 1, 4	
		US 2019/0010596 A1	
		WO 2014/156671 A1	
		EP 2980237 A1	
		TW 201443280 A	
		CA 2905623 A1	
		CN 105121681 A	
		KR 10-2015-0133838 A	
		MX 2015013538 A	
JP 2017-145441 A	24 Aug. 2017	(Family: none)	
WO 2017/169561 A1	05 Oct. 2017	US 2019/0100819 A1 claims, paragraphs [0002], [0039]- [0076], [0079], [0092]-[0093], [0121]-[0125], tables 1-2	
		MX 2018011861 A	
JP 2019-31728 A	28 Feb. 2019	(Family: none)	
CN 104419867 A	18 Mar. 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/14(2006.01)i; C22C 38/38(2006.01)i; C23C 2/06(2006.01)i; C23C 2/40(2006.01)i; C23C 8/16(2006.01)i FI: C22C38/00 301T; C22C38/14; C22C38/38; C21D9/46 J; C23C2/06; C23C2/40; C23C8/16		
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）） C21D8/02; C21D9/46; C22C38/00-C22C38/60; C23C2/06; C23C2/40; C23C8/16 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X	JP 2011-153361 A（日新製鋼株式会社）11.08.2011（2011-08-11） 特許請求の範囲, 0001, 0023-0030, 0032-0037, 表1-表3	1-3
Y		4-9
X	JP 2014-189812 A（日新製鋼株式会社）06.10.2014（2014-10-06） 特許請求の範囲, 0001-0002, 0009, 0031-0052, 表1, 表4	1-3
Y		5-8
A		4, 9
Y	JP 2017-145441 A（日新製鋼株式会社）24.08.2017（2017-08-24） 特許請求の範囲, 0001-0009	4, 9
A		1-3, 5-8
Y	WO 2017/169561 A1（JFEスチール株式会社）05.10.2017（2017-10-05） 請求の範囲, 0001, 0037-0074, 0077, 0087, 0114-0117, 表1-表2	5-9
A		1-4
☒ 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、一般的な技術水準を示すもの “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 11.06.2020		国際調査報告の発送日 23.06.2020
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） 鈴木 葉子 4K 3557 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 2019-31728 A (日新製鋼株式会社) 28.02.2019 (2019 - 02 - 28) 全文, 全図	1-9
A	CN 104419867 A (ANGANG STEEL CO., LTD.) 18.03.2015 (2015 - 03 - 18) 全文	1-9

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/JP2020/011959

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-153361	A	11.08.2011	(ファミリーなし)	
JP	2014-189812	A	06.10.2014	US 2016/0032438 A1	
				CLAIMS, 0001-0002, 0011, 0053-0086, TABLE 1, TABLE 4	
				US 2019/0010596 A1	
				WO 2014/156671 A1	
				EP 2980237 A1	
				TW 201443280 A	
				CA 2905623 A1	
				CN 105121681 A	
				KR 10-2015-0133838 A	
				MX 2015013538 A	
JP	2017-145441	A	24.08.2017	(ファミリーなし)	
WO	2017/169561	A1	05.10.2017	US 2019/0100819 A1	
				CLAIMS, 0002, 0039-0076, 0079, 0092-0093, 0121-0125, TABLE 1-TABLE 2	
				MX 2018011861 A	
JP	2019-31728	A	28.02.2019	(ファミリーなし)	
CN	104419867	A	18.03.2015	(ファミリーなし)	