



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202435994 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：112140643

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 24 日

(51) Int. Cl.：

B22F1/00 (2022.01)**B22F10/00 (2021.01)****B22F10/64 (2021.01)****B33Y70/00 (2020.01)****C22C9/00 (2006.01)**

(30) 優先權：2022/10/24

日本

2022-169924

(71) 申請人：日商三菱綜合材料股份有限公司 (日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION
(JP)

日本

(72) 發明人：平野晋吾 HIRANO, SHINGO (JP)；大久保清之 OKUBO, KIYOYUKI (JP)；熊谷訓 KUMAGAI, SATOSHI (JP)；加藤純 KATO, JUN (JP)；池田裕明 IKEDA, HIROAKI (JP)；峰和久 MINE, KAZUHISA (JP)；二田伸康 NITA, NOBUYASU (JP)；今直誓 KON, NAOCHIKA (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：16 共 67 頁

(54) 名稱

金屬 AM 用銅合金粉末及層合造形物之製造方法

(57) 摘要

本發明之金屬 AM 用銅合金粉末，由含有 Cr 之銅合金所構成，於構成銅合金粉末之銅合金粒子的表面，形成有具有含 Cr 化合物之 Cr 化合物層。

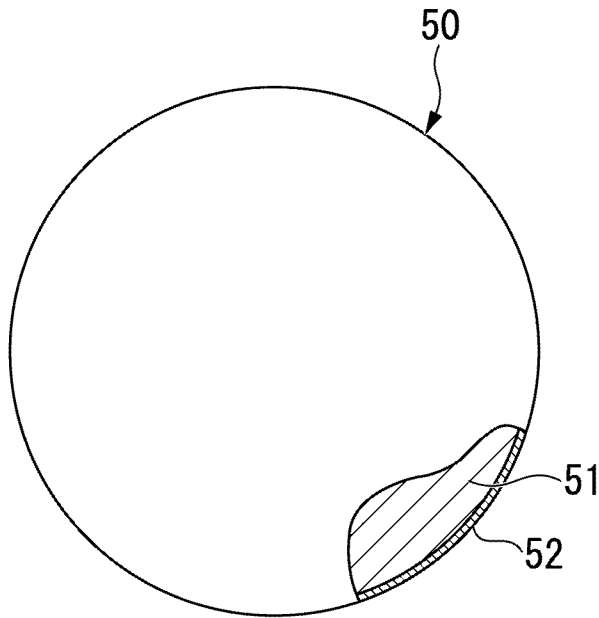
指定代表圖：

符號簡單說明：

50:構成金屬 AM 用銅
合金粉末之銅合金粒
子

51:粒子本體

52:Cr 化合物層



【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

金屬 AM 用銅合金粉末及層合造形物之製造方法

【中文】

本發明之金屬 AM 用銅合金粉末，由含有 Cr 之銅合金所構成，於構成銅合金粉末之銅合金粒子的表面，形成有具有含 Cr 化合物之 Cr 化合物層。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

50:構成金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子

51:粒子本體

52:Cr 化合物層

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬 AM 用銅合金粉末及層合造形物之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於最適合金屬層合製造 (metal additive manufacturing)(金屬 AM)技術之金屬 AM 用銅合金粉末，及層合造形物之製造方法。

本案係基於 2022 年 10 月 24 日於日本申請的特願 2022-169924 號主張優先權，其內容援用於此。

【先前技術】

【0002】近年來，作為製造具有各種立體形狀的金屬零件之手法，主要使用粉作為原料，以金屬 3D 列印機造形成製品之金屬 AM 技術係被實用化。作為使用金屬粉末的主要金屬 AM 技術，可列舉使用電子束或雷射光的粉末床熔融法 (powder bed fusion: PBF)、黏合劑噴射法等。

此處，銅合金具有導電性、熱傳導性、機械特性、耐磨耗性、耐熱性等適合工業應用之多數的基本性質，被利用作為各種構件的材料。因此，近年來於宇宙、電氣零件應用等各種領域中，嘗試藉由使用銅合金粉末的金屬 AM，形成各種形狀的構件，以金屬 AM 所製造的銅及銅合金之零件的需求係升高。

【0003】例如專利文獻 1 中，提出使用具有 Cr 與 Si 之

任一者的銅合金粉末，以金屬AM製成層合造形物之技術。

又，專利文獻2中，提出使用具有Cr與Zr之銅合金粉末，以金屬AM製成層合造形物之技術。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1] 日本特開2016-211062號公報

[專利文獻2] 日本特開2019-070169號公報

[非專利文獻]

【0005】

[非專利文獻1] Y. M. Arisoy et. al., "Influence of scan strategy and process parameters on microstructure and its optimization in additively manufactured nickel alloy 625 via laser powder bed fusion", The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Volume 90, p.p. 1393-1417 (2017)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 藉由金屬AM所造形的金屬結構體，由於按照各種用途而作為某種之結構構件使用，因此在層合造形物之中存在空隙時或作為金屬材料的微細結構不均勻時，

在熱機械或電氣信賴性之點上成為問題。

目前，在金屬AM中最多使用的造形方式為雷射PBF，於銅及銅合金中，亦嘗試利用雷射PBF之造形。

而以照射雷射光或電子束之方法進行層合造形時，首先形成薄的粉末層(粉末床)，接著對該粉末床局部地照射雷射或電子束而使材料熔融凝固。但是，於銅及銅合金中，與鐵、鈦、鎳系等其他金屬材料比較下，因銅本身對可見、紅外區域的光之反射率高等之原因，在雷射PBF的過程中銅合金粉末的熔融行為變不穩定，於所製作的層合造形物之內部容易發生空隙，以雷射PBF所製造的造形體之品質不穩定、生產性差等之課題重重，要求改善藉由雷射PBF所製造的銅及銅合金之生產性及品質。

【0007】目前，最廣泛使用的金屬AM用原料之形態為粉末。例如，於使用雷射PBF的金屬AM中，構成原料粉末的粒子之表面層的與電磁波之耦合/相互作用所致的粒子之電磁波的吸收特性，會影響原料粉末的熔融行為，而大幅影響包含零件的生產性或零件的缺陷密度之品質。例如，於使用粉末床的金屬AM製程中，以一次的層合過程所形成的粉末床之厚度例如為數 $10\mu\text{m}$ 左右(非專利文獻1)，藉由將經聚焦的電磁波照射至如此的比較薄之粉末床而使原料粉末熔融，進一步重複許多次的層合與熔融凝固，藉以實現所期望的造形結構。對使用粉末床的如此之層合造形的基本過程造成大幅影響者，為固體的電磁波之吸收特性，例如，固體的電磁波之吸收特性係被材料組成

所影響，因此提高粉末的材料組成或微細結構的均勻性，係在層合造形物全體中實現穩定品質或實現高生產性上變得極為重要。

【0008】此處，銅及銅合金的電磁波之吸收特性，例如單純地作為銅以外的成分，可藉由添加目標之雷射波長的吸收率高之物質而改善。但是，如過去的許多冶金研究顯示的，將銅及銅合金供某種應用時，於該應用所必要的特性，係藉由適當地選擇添加於銅中的元素之種類與其添加量才能實現。因此，為了改善銅或銅合金的金屬AM造形體之生產性或品質，換言之，為了改善銅或銅合金的原料粉末之雷射吸收，在經最佳化的組成之銅或銅合金中添加雷射吸收率高的各種異元素，或使其添加量增加等之單純方法，係有使各種應用所需要的銅合金之性能惡化之可能性。因此，要求實現維持可充分確保各種應用所需要的銅合金性能之材料組成，同時改善雷射吸收特性的金屬AM用銅合金粉末。

【0009】作為用於改善粉末的雷射吸收特性之一個重要的方法，為藉由構成粉末的各粒子表面之表面改質而改善各粒子的雷射吸收能力。為了該表面改質，可考量在具有所期望之銅合金組成之粉末的各粒子之表面上，施予對於金屬AM所使用的雷射波長顯示高吸收率的物質之塗覆。作為如此的粒子表面之塗覆方法，可以使用濕式或氣相製程將所期望之塗覆材料形成在粒子表面上。但是，於如此的塗覆製程中，不僅在各粒子的塗覆層之厚度的控制

上，而且在粉末全體的塗覆厚度或塗覆材料的均質性之再現性係伴隨著問題，結果於造形體的生產性或品質上發生許多的課題。

【0010】又，於銅合金中，過去的各種研究開發之結果，已經開發出一邊維持高的導電性，一邊實現高的機械強度之材料，或耐熱性優異之材料等，於金屬AM中，亦有欲使用既有的如此之高性能銅合金材料來實現具有所期望之形狀的金屬AM零件之社會需求。

但是，一邊控制藉由塗覆所形成的材料中之成分的量，一邊控制最終造形物的銅合金之材料組成，係不僅成為大的製造步驟之負荷，還存在因組成偏差或微細結構的偏差所造成的造形零件之性能的惡化、零件的量產性之惡化，以及零件的品質之維持方面等許多大問題之顧慮。

【0011】又，作為成為金屬AM造形體之結構缺陷之原因的一個因素，有因氣體等之捲入所造成的空隙發生。使用以往的銅合金粉末以PBF法進行層合造形時，在粉末熔融時，銅合金粉末所內包的雜質係成為原因而產生氣體，經熔融的銅合金或經凝固的銅合金會捕捉氣體成分，於所製作的層合造形物之內部有時會產生空隙，有無法穩定地製作高品質的層合造形物之虞。

【0012】又，將雷射光或電子束照射至原料的粉末床而進行層合造形時，包含照射雷射光等的各部位之粉末粒子的組成再現性之與原料粉末有關的微細結構的再現性欠缺時，粉末的熔融行為變得不均勻，結果有在造形體內部

誘發空隙等之結構缺陷的發生，或發生因造形體的金屬組成之不均勻性所致的機械特性惡化之虞。

【0013】又，如此之原料粉末之微細結構的再現性，包含粉末的材料組成之再現性，於黏合劑噴射法等其他的金屬AM之工法中亦成為同樣的問題。於銅合金的金屬AM中，由於如此的各種原料之課題，因此生產性的改善係為大的課題。

【0014】本發明係有鑑於前述實情而為者，其目的在於提供藉由金屬AM所製作的造形體之微細結構的再現性高，可穩定地製造空隙等之結構缺陷少的高品質之層合造形物的金屬AM用銅合金粉末，及層合造形物之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0015】本發明者等人由如以上之觀點，進行了研究開發，該研究開發係為了製造一種銅合金粉末，其係用以在具有實際應用所必需之銅合金組成的同時，使用金屬AM製程來以高的生產性實現高性能且高品質之銅合金零件。結果，發現以下事實：當使用高純度的銅合金作為原料來進行粉末化處理時，就銅合金粉末全體而言，在維持雜質少且均勻組成的同時，若著眼於銅合金粉末中之個別的粒子表面，則於被雷射照射之銅合金粒子表面會形成薄層。進一步發現：於該銅合金粒子表面所形成的薄層中，與整體(bulk)的銅合金粒子內部相比，具有顯示比銅高的

雷射吸收的粉末構成元素以高頻率存在的特徵之結構，係不經過對粉末的個別塗覆製程或附加的製程，即在從銅合金原料出發的直接的粉末化製程中自發地生成。

【0016】除如此之銅合金粒子表面之結構的特徵以外，藉由源自高純度的銅合金原料之銅合金粉末，而形成氣體成分的雜質少，藉以抑制熔融時的氣體發生，藉此，在具有高的熱、電氣、機械特性的同時，實現緻密的銅合金造形體，進而可製造可實現顯示如此高性能的銅合金造形體之高的生產性與高的品質之金屬AM用銅合金粉末。

【0017】具體而言，得到如下見解：從充分減低雜質量，在具有均勻的組成的同時含有Cr之銅合金鑄塊所製作之銅合金粉末中，可使於構成銅合金粉末之各粒子表面含有Cr的析出物於銅結晶粒界及銅結晶粒之上(銅結晶粒之表面)形成，使用具有如此之表面之微細結構的金屬AM用銅合金粉末來進行層合造形時，可製造抑制了空隙等之結構缺陷發生的緻密之銅合金造形體。

【0018】本發明係基於上述見解而為者，本發明之態樣1之金屬AM用銅合金粉末，為用於金屬AM之金屬AM用銅合金粉末，其特徵為，由含有Cr之銅合金所構成，且於構成銅合金粉末之銅合金粒子的表面，形成有具有含Cr化合物之Cr化合物層。

【0019】依據本發明之態樣1之金屬AM用銅合金粉末，由含有Cr之銅合金所構成，且於構成銅合金粉末之粒子表面的銅結晶粒界及銅結晶粒之上(銅結晶粒之表面)形

成有具有含Cr化合物之Cr化合物層，因此於構成銅合金粉末之粒子表面，雷射吸收係效率良好地進行，藉由金屬AM所製作的造形體之微細結構的再現性高，可穩定地製造空隙等之結構缺陷少的高品質之層合造形物。

【0020】本發明之態樣2，係於態樣1之金屬AM用銅合金粉末中，較佳前述Cr化合物層具有氧。

依據本發明之態樣2之金屬AM用銅合金粉末，於構成銅合金粉末之粒子表面所形成的前述Cr化合物層含有氧，因此於構成銅合金粉末之粒子表面，雷射吸收係更加效率良好地進行，藉由金屬AM所製作的造形體之微細結構的再現性高，可穩定地製造空隙等之結構缺陷少的高品質之層合造形物。

【0021】本發明之態樣3，係於態樣1或態樣2之金屬AM用銅合金粉末中，在構成銅合金粉末之前述銅合金粒子的截面觀察中，較佳於前述銅合金粒子全體之結晶粒界分布有含Cr化合物。

依據本發明之態樣3之金屬AM用銅合金粉末，於構成銅合金粉末的前述銅合金粒子全體之結晶粒界分布有含Cr化合物，因此可製造導電性、熱傳導性、強度優良的層合造形物。

【0022】本發明之態樣4，係於態樣1至態樣3中任一者之金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的50%累積粒子徑D50較佳為5 μm 以上且120 μm 以下之範圍內。

依據本發明之態樣4之金屬AM用銅合金粉末，以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的50%累積粒子徑D50為5 μm 以上且120 μm 以下之範圍內，因此具有適於金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0023】本發明之態樣5，係於態樣1至態樣4中任一者之金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的10%累積粒子徑D10較佳為1 μm 以上且80 μm 以下之範圍內。

依據本發明之態樣5之金屬AM用銅合金粉末，以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的10%累積粒子徑D10為1 μm 以上且80 μm 以下之範圍內，因此具有適於金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0024】本發明之態樣6，係於態樣1至態樣5中任一者之金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的90%累積粒子徑D90較佳為10 μm 以上且150 μm 以下之範圍內。

依據本發明之態樣6之金屬AM用銅合金粉末，以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的90%累積粒子徑D90為10 μm 以上且150 μm 以下之範圍內，因此具有適於金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0025】本發明之態樣7之層合造形物之製造方法，較佳具備準備如態樣1至態樣6中任一者之金屬AM用銅合金粉末之準備步驟，與依序重複形成包含前述金屬AM用銅合金粉末之粉末床的第1步驟與於前述粉末床中使特定

位置的前述金屬AM用銅合金粉末固化而形成造形床的第2步驟而製作層合造形物之造形步驟。

【0026】 依據本發明之態樣7之層合造形物之製造方法，係使用如態樣1至態樣6中任一者之金屬AM用銅合金粉末，因此藉由金屬AM所製作的造形體之微細結構的再現性高，可穩定地製造空隙等之結構缺陷少的高品質之層合造形物。

【0027】 本發明之態樣8，係於態樣7之層合造形物之製造方法中，較佳於前述造形步驟後具備於300℃以上且純銅的熔點以下之溫度範圍進行熱處理的熱處理步驟。

藉由因應所製作的層合造形物之應用施予適切的熱處理，可控制所造形的銅合金之微細結構，可實現所期望之機械特性或導電特性。藉由於本發明之態樣8之製造方法的溫度範圍進行熱處理，實現微細結構被適切地控制的銅合金之造形體。

[發明之效果]

【0028】 依據本發明，可提供藉由金屬AM所製作的造形體之微細結構的再現性高，可穩定地製造空隙等之結構缺陷少的高品質之層合造形物的金屬AM用銅合金粉末，及層合造形物之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0029】

[圖 1]為本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之概略說明圖。

[圖 2A]為從構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子最表面起蝕刻 15 分鐘後之粒子表面的以歐傑 (Auger) 電子能譜法所得之分析結果 (C18000)，其係二次電子圖像。

[圖 2B]為從構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子最表面起蝕刻 15 分鐘後之粒子表面的以歐傑電子能譜法所得之分析結果 (C18000)，其係 Cr 測繪 (mapping) 圖像。

[圖 2C]為從構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子最表面起蝕刻 15 分鐘後之粒子表面的以歐傑電子能譜法所得之分析結果 (C18000)，其係 Si 測繪圖像。

[圖 2D]為從構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子最表面起蝕刻 15 分鐘後之粒子表面的以歐傑電子能譜法所得之分析結果 (C18000)，其係 Ni 測繪圖像。

[圖 2E]為從構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子最表面起蝕刻 15 分鐘後之粒子表面的以歐傑電子能譜法所得之分析結果 (C18000)，其係元素測繪合成圖像。

[圖 3A]為顯示構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之粒子之表面的歐傑電子能譜分析結果之圖 (C18150)，

其係從最表面起蝕刻 15 分鐘後之粒子表面的二次電子圖像。

[圖 3B] 為顯示構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之粒子之表面的歐傑電子能譜分析結果之圖 (C18150)，其係粒子表面之元素測繪合成圖像。

[圖 3C] 為顯示構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之粒子之表面的歐傑電子能譜分析結果之圖 (C18150)，其係從最表面起蝕刻 30 分鐘後之粒子表面的半定量分析之結果。

[圖 4A] 為本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末 (C18000) 之粒子表面的以歐傑電子能譜分析所得之強度縱深分析之一例。

[圖 4B] 為本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末 (C18150) 之粒子表面的以歐傑電子能譜分析所得之強度縱深分析之一例。

[圖 5A] 為對本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末 (C18000) 之粒子截面的歐傑電子能譜分析結果，其係二次電子圖像。

[圖 5B] 為對本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末 (C18000) 之粒子截面的歐傑電子能譜分析結果，其係 Cr 之元素測繪圖像。

[圖 6A] 為對本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末 (C18150) 之粒子截面的掃描型電子顯微鏡分析結果，其係二次電子圖像。

[圖 6B]為對本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末 (C18150)之粒子截面的掃描型電子顯微鏡分析結果，其係 Cr 之元素測繪圖像。

[圖 6C]為對本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末 (C18150)之粒子截面的掃描型電子顯微鏡分析結果，其係 Zr 之元素測繪圖像。

[圖 7]為本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之製造方法之流程圖。

[圖 8]為製造本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末時所用之連續鑄造裝置的概略說明圖。

[圖 9]為本實施形態的層合造形物之製造方法之流程圖。

[圖 10]為製造本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末時所用之其他連續鑄造裝置的概略說明圖。

[圖 11]為本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末的粒子表面之以高角度散射環狀暗視野掃描穿透顯微鏡法 (High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM) 所得之分析結果之一例，(A) 表示 HAADF 像、(B) 表示 Cu 測繪、(C) 表示 Si 測繪、(D) 表示 Cr 測繪。

[圖 12]為本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末的粒子表面之以穿透型電子顯微鏡所得之電子繞射分析的結果，(A) 表示明視野像、(B) 表示 Cu 部之電子繞射圖型 (Cu[1-10])、(C) 表示源自 CrSi 系析出物之 CrSi 系化合物之電子繞

射圖型($\text{Cr}_3\text{Si}[01-2]$)。

[圖 13]本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子的粒界析出物之高角度散射環狀暗視野掃描穿透顯微鏡法(High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM)所得之分析結果之一例。(A)HAADF像、(B)Cr測繪、(C)Zr測繪。(A)中箭頭表示Cr系析出物與Zr系析出物。

[圖 14]為本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之粒界部之析出物的以穿透型電子顯微鏡法所得之分析結果之一例，(A)明視野像、(B)高速傅立葉轉換圖形((A)之四角框的部分之分析結果。其係 $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{Hexagonal})[-21-4]$)。

[圖 15]為本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之粒界部之析出物的以穿透型電子顯微鏡法所得之分析結果之一例，(A)明視野像、(B)高速傅立葉轉換圖形((A)之四角框的部分之分析結果。其係 $\text{Cu}_8\text{Zr}_3(\text{Orthorhombic})[21-4]$)。

[圖 16A]為構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子表面之以歐傑電子能譜法所得之分析結果(C18000)，其係蝕刻前之粒子最表面之二次電子圖像。

[圖 16B]為構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子表面之以歐傑電子能譜法所得之分析結果(C18000)，其係蝕刻前之粒子最表面之Cr測繪圖像。箭頭表示銅結晶粒子上之Cr系析出物的存在。

[圖 16C]為構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子表面之以歐傑電子能譜法所得之分析結

果(C18000)，其係圖 16A所示之粒子從最表面起蝕刻5分鐘後之粒子表面之Cr測繪圖像。箭頭表示銅結晶粒子上之Cr系析出物的存在。

[圖 16D]為構成本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子表面之以歐傑電子能譜法所得之分析結果(C18000)，其係圖 16A所示之粒子從最表面起蝕刻15分鐘後之粒子表面之Cr測繪圖像。箭頭表示銅結晶粒子上之Cr系析出物的存在。

[圖 16E]為構成本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子表面之以歐傑電子能譜法所得之分析結果(C18000)，其係圖 16A所示之粒子從最表面起蝕刻30分鐘後之粒子表面之Cr測繪圖像。

[圖 16F]為構成本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子的粒子表面之以歐傑電子能譜法所得之分析結果(C18000)，其係圖 16A所示之粒子從最表面起蝕刻50分鐘後之粒子表面之Cr測繪圖像。

【實施方式】

【0030】以下參照所附圖式，說明本發明之一實施形態的金屬AM用銅合金粉末。

本實施形態的金屬AM用銅合金粉末為用於金屬AM之銅合金粉末。再者，本實施形態的金屬AM用銅合金粉末中，係特別適於使用雷射之PBF法。

【0031】於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅

合金粒子50中，如圖1所示，係在粒子表面形成具有含Cr化合物的Cr化合物層52。

亦即，本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50中，如圖1所示，較佳為具備由含有Cr之銅合金所構成的粒子本體31，與形成於該粒子本體51之外周面(或表層)的Cr化合物層52者。

此處，本實施形態中，金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子之表面(粒子表面)(或表層)，係指由粒子之最表面至深100nm為止的區域。

又，本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50中，如圖4A及圖4B所示，Cr化合物層52較佳含有氧。

【0032】 又，金屬AM用銅合金粉末的粒子表面之Cr化合物層52之厚度，較佳為1nm以上且100nm以下。

更詳細而言，Cr化合物層52之厚度，較佳為1nm以上，可為5nm以上、可為10nm以上、可為20nm以上、可為30nm以上、亦可為50nm以上。又，Cr化合物層52之厚度，較佳為100nm以下，可為95nm以下、可為90nm以下、可為80nm以下、亦可為70nm以下。

【0033】 Cr化合物層52，係指配置於粒子本體51之外周面(或表層)之層，較佳為含有Cr化合物之層，該Cr化合物包含含有Cr之析出物。Cr化合物層52中，Cr化合物，亦可為作為點狀之析出物而於Cr化合物層52內一樣地或不均勻地分散而被含有之狀態。Cr化合物層52中，作為成為Cr

化合物凝聚而成的複數之不定形的島形狀(不定形的凝聚體)之析出物，亦可為於Cr化合物層52內一樣地或不均勻地分散而被含有之狀態。

又，Cr化合物亦可沿著粒子本體51之表面的銅結晶粒界而析出。

【0034】Cr化合物層52中，Cr化合物亦可為以連續地被覆粒子本體51的外周面(或表層)之方式進行析出之狀態。此時，粒子本體51的外周面整面可被Cr化合物所被覆，也可連續地被覆外周面(或表層)之一部分(例如，外周面的50%以上)。再者，亦可不連續(或島狀)地被覆粒子本體51的外周面(或表層)之一部分(例如，外周面的50%以上)。

【0035】Cr化合物層52之厚度，可將由SiO₂所構成的粒子表面以離子蝕刻法，將以蝕刻速率1.08nm/分鐘進行蝕刻之條件作為基準條件，以該基準之蝕刻條件，蝕刻金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50之表面，藉由使用了ULVAC-PHI股份有限公司製掃描型歐傑電子能譜分析裝置PHI700xi的歐傑電子能譜法來分析金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50之表面，得到表示Cr化合物之Cr測繪圖像，並得到鉻(Cr)之強度縱深分析(圖4A或圖4B所示之顯示強度-蝕刻時間之關係的圖)，可從鉻(Cr)的強度(cps)變得不再減少為止或成為特定值以下之時間來算出。

亦即，可作為鉻(Cr)的強度(cps)變得不再減少為止或成為特定值以下之時間(分鐘)×基準條件之蝕刻速率

1.08nm/分鐘=Cr化合物層52之厚度而算出。

【0036】進一步地，本實施形態中，構成銅合金粉末之銅合金粒子50之截面觀察中，較佳含Cr化合物分布於銅合金粒子全體之結晶粒界。此處，上述銅合金粒子全體，係指1個銅合金粒子中的該粒子之表面及內部。

【0037】如圖2A~圖2E所示，本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50之粒子本體51為多結晶體，於粒子本體51之表面，確認到分布有由含有Cr之化合物所構成的含Cr化合物。再者，該含Cr化合物，係分布於結晶粒界及結晶粒內兩者。

再者，本實施形態中，沿著存在於Cr化合物層52的源自Cr系析出物之含Cr化合物的粒子表面之直徑或長徑較佳為1nm以上且1000nm以下之範圍內。沿著含Cr化合物的粒子表面之直徑或長徑可為800nm以下、可為500nm以下、可為300nm以下、可為100nm以下、亦可為80nm以下。又，沿著含Cr化合物的粒子表面之直徑或長徑之下限值可為5nm以上、亦可為10nm以上，上限值可為90nm以下、亦可為80nm以下。

【0038】此處，沿著含Cr化合物的粒子表面之直徑或長徑，為當含Cr化合物於粒子本體51之外周面以點形狀或不定形之島形狀(島形狀)分散時之沿著粒子本體51之外周面的各含Cr化合物之析出物的凝聚體各自之直徑或長徑，可藉由使用了ULVAC-PHI股份有限公司製掃描型歐傑電子能譜分析裝置PHI700xi的歐傑電子能譜法分析粒子本體51

之外周面，從所得之影像來測定。

【0039】於本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50之粒子本體51之表面，分散有源自含Cr化合物之析出物時，Cr化合物層52中之源自含Cr化合物之析出物的密度，在Cr化合物層52的最表面之任一者中，係可觀察到面積率為15%以上的部位，且可觀察到面積率為20%以上的部位即可。

【0040】Cr化合物層52中之源自含Cr化合物之析出物的密度，可藉由使用了ULVAC-PHI股份有限公司製掃描型歐傑電子能譜分析裝置PHI700xi的歐傑電子能譜法分析Cr化合物層52之最表面，並使用所得之影像，從每 $1\mu\text{m}^2$ 之含Cr化合物的析出物之尺寸及個數，算出含Cr化合物(Cr系析出物)之面積佔有率而得到。

【0041】Cr化合物層52中之源自含Cr化合物之析出物沿著粒子本體51之表面的銅結晶粒界而析出時，又，將粒子本體51之表面使用歐傑電子能譜法進行觀察時，銅結晶粒界可作為線來理解。此時，可求出源自含Cr化合物之析出物的銅結晶粒界每單位長度之密度(線密度)。

亦可藉由使用了ULVAC-PHI股份有限公司製掃描型歐傑電子能譜分析裝置PHI700xi之歐傑電子能譜法分析Cr化合物層52之最表面，觀察所得影像之銅結晶粒界，從源自含Cr化合物的析出物在粒界長度每 $1\mu\text{m}$ 所佔有之比例，求出粒界長度每 $1\mu\text{m}$ 的線密度。此時，可觀察到線密度為30%以上的部位即可。

【0042】又，如圖5A及圖5B及圖6A~圖6C所示，本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50中，分析粒子截面的結果，於粒子本體51之內部之結晶粒界，分布有由含有Cr之化合物所構成的含Cr化合物。

再者，本實施形態中，進行截面觀察的結果，於粒子本體51之結晶粒界所觀察到的含Cr化合物之直徑或長徑較佳為1nm以上且1000nm以下之範圍內。

【0043】構成本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50之銅合金，作為合金元素，較佳含有0.01質量%以上且10質量%以下之範圍內的Cr。

再者，Cr之含量之下限更佳為0.1質量%以上、又更佳為0.5質量%以上。Cr之含量之上限更佳為3質量%以下、又更佳為1.5質量%以下。

進一步地，本實施形態中，構成金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50之銅合金，亦可含有Cr以外之合金元素。例如，銅合金亦可含有Si及Ni作為Cr以外之合金元素。此時，如圖2A~圖2E所示，較佳於粒子本體51之表面分布有含Cr化合物。又，如圖5A及圖5B所示，粒子之截面觀察中，較佳於結晶粒界分布有含Cr化合物。

再者，作為含有Cr、Si、Ni之銅合金，可列舉含有0.1質量%以上且0.8質量%以下之範圍內的Cr、0.4質量%以上且0.8質量%以下之範圍內的Si、1.8質量%以上且3.0質量%以下之範圍內的Ni，且剩餘部分為由銅及雜質所構成的組成(相當於所謂的C18000之組成)者。

再者，構成金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子 50 之銅合金之組成中，數字之精度誤差為 $\pm 10\%$ (O、H、S 及 N 除外)。

【0044】含有 Cr、Si 及 Ni 之銅合金中，較佳含有 CrSi 系化合物及 NiSi 系化合物。此等之中，作為含 Cr 化合物的 CrSi 系化合物，具體而言可列舉 Cr_3Si 等。又，NiSi 系化合物具體而言可列舉 Ni_5Si_2 等。

又，含有 Cr、Si 及 Ni 之銅合金，於 CrSi 系化合物及 NiSi 系化合物以外，可含有含 Cr、Si 與 Ni 之銅合金及該銅合金之氧化物。氧化物有時於將本實施形態之金屬 AM 用銅合金粉末暴露於含氧環境或含水分環境等時形成。

【0045】又，例如，於 Cr 以外，亦可由含有 Zr 作為合金元素的銅合金所構成。如此之銅合金，較佳含有 0.01 質量% 以上且 10 質量% 以下之範圍內的 Zr。此時，如圖 3A~圖 3C 所示，較佳於粒子本體 51 之表面分布有含 Zr 化合物。又，如圖 6A~圖 6C 所示，粒子之截面觀察中，較佳於結晶粒界分布有含 Zr 化合物。

再者，含有 Cr 與 Zr 之銅合金，例如可列舉由 0.5 質量% 以上且 1.5 質量% 以下之範圍內的 Cr、0.02 質量% 以上且 0.2 質量% 以下之範圍內的 Zr，且剩餘部分為由銅及雜質所構成的組成(相當於所謂的 C18150 之組成)者。

【0046】含有 Cr 與 Zr 之銅合金中所含有的含 Cr 化合物，具體而言可列舉 Cr_2Zr 。又，Cr 化合物層 52 中，Cr 亦能夠以單質存在。

又，Cr化合物層52，亦可具有構成粒子本體51之元素的氧化物。

又，含有Cr與Zr之銅合金，亦可具有含Zr化合物，含Zr化合物具體而言，可列舉 Cu_8Zr_3 。

【0047】本實施形態中，合金元素，係指Cr、Si、Ni、Zr。再者，構成金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50之銅合金，含有Cr、Si、Ni、Zr之1種或2種作為合金元素。又，本實施形態中雜質，係指含有後述雜質元素與O、H、S及N之成分。

【0048】又，構成金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50之銅合金，亦可含有合金元素以外之添加元素及雜質元素(O、H、S及N除外)。

本實施形態中添加元素，係指被意圖性地添加至本實施形態之金屬AM用銅合金粉末中的元素。另一方面，雜質元素(O、H、S及N除外)，係指非意圖性地混入於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末中者，其源自製造步驟中的污染或原料中微量含有的雜質。雜質元素亦可為不可避免的雜質。

構成金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50的合金元素以外之添加元素及雜質元素(O、H、S及N除外)，例如可列舉Mg、Ti、Al、Zn、Ca、Sn、Pb、Fe、Mn、Te、Nb、P、Co、Sb、Bi、Ag、Ta、W、Mo等。再者，合金以外之添加元素及雜質元素，亦可包含選自Mg、Ti、Al、Zn、Ca、Sn、Pb、Fe、Mn、Te、Nb、P、Co、Sb、Bi、

Ag、Ta、W及Mo等之群的至少一種之元素。

此處，構成金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50的合金元素以外之添加元素及雜質元素(O、H、S及N除外)，以總量計可為0.07mass%以下、可為0.06mass%以下、亦可為0.05mass%以下，較佳為0.04mass%以下、更佳為0.03mass%以下、又更佳為0.02mass%以下、又再更佳為0.01mass%以下。

又，構成金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50的合金元素以外之添加元素及雜質元素(O、H、S及N除外)各自的含量之上限，較佳為30mass ppm以下、更佳為20mass ppm以下、又更佳為15mass ppm以下。

【0049】再者，構成本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50之銅合金，亦可為含有0.01質量%以上且10質量%以下之範圍內的Cr，且剩餘部分為由銅及雜質所構成的組成。又，構成本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子50之銅合金，亦可為含有0.01質量%以上且10質量%以下之範圍內的Cr，且剩餘部分為由銅、上述添加元素及雜質元素所構成的組成。

【0050】本實施形態的金屬AM用銅合金粉末中，較佳以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的50%累積粒子徑D50為5 μ m以上且120 μ m以下之範圍內、10%累積粒子徑D10為1 μ m以上且80 μ m以下之範圍內、90%累積粒子徑D90為10 μ m以上且150 μ m以下之範圍內。

【0051】再者，50%累積粒子徑D50之下限更佳為

10 μm 以上、又更佳為15 μm 以上。50%累積粒子徑D50之上限更佳為100 μm 以下、又更佳為90 μm 以下。

又，10%累積粒子徑D10之下限更佳為5 μm 以上、又更佳為10 μm 以上。10%累積粒子徑D10之上限更佳為70 μm 以下、又更佳為60 μm 以下。

進一步地，90%累積粒子徑D90之下限更佳為20 μm 以上、又更佳為30 μm 以上。90%累積粒子徑D90之上限更佳為140 μm 以下、又更佳為120 μm 以下。

【0052】 針對本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之製造方法之一例，使用圖7之流程圖來說明。再者，本實施形態中，為製造適於雷射PBF法之銅合金粉末者。

本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之製造方法，具備得到銅合金鑄塊之熔解/鑄造步驟S01、將所得之銅合金鑄塊加工為線棒材而成為銅合金原料之銅合金原料製作步驟S02，與將銅合金原料加工為粉末之粉末加工步驟S03。

【0053】

(熔解/鑄造步驟S01)

首先，製造特定組成的銅合金鑄塊。於熔解/鑄造步驟S01中，具有熔解步驟、合金元素添加步驟、連續鑄造步驟。此處，於本實施形態中，使用圖8所示的連續鑄造裝置10來製造銅合金鑄塊1。

該連續鑄造裝置10具備：熔解爐11、配置於熔解爐11之下游的餵槽(tundish)12、連接熔解爐11與餵槽12的連結導管13、於餵槽12中添加合金元素的添加部14、配設於餵

槽 12 之下游側的連續鑄造用鑄模 15、及從餵槽 12 將銅合金熔液注入至連續鑄造用鑄模 15 的熔液注入噴嘴 16。

【0054】 於銅熔液供給部之熔解爐 11 中，在非氧化性環境(惰性氣體環境或還原性環境)下熔解銅原料而得到銅熔液 3(熔解步驟)。

此處，於熔解爐 11 中熔解的銅原料，係將銅之純度設為 99.99mass% 以上的高純度銅(例如高純度的電解銅或無氧銅)。再者，所熔解的銅原料為 4N 等級(99.99mass%)以上的高純度銅，更佳為 5N 等級(99.999mass%)以上的高純度銅，又更佳為 6N(99.9999mass%)以上的高純度銅。又，所得之銅熔液 3 較佳為無氧銅熔液。

【0055】 於連結導管 13 中，將所得之銅熔液 3 維持在非氧化性環境(惰性氣體環境或還原性環境)之狀態下，供給至餵槽 12。連結導管 13 係配置於熔解爐 11 與餵槽 12 之間，銅熔液 3 係通過非氧化性環境的連結導管 13 內。

又，於餵槽 12 內，在非氧化性環境(惰性氣體環境或還原性環境)下保持銅熔液 3。

再者，由於熔解爐 11、連結導管 13、餵槽 12 被設為非氧化性環境(惰性氣體環境或還原性環境)，因此減低銅熔液 3 中之氣體成分(O、H)。

【0056】 然後，於餵槽 12 中，對銅熔液 3，使用添加部 14 適當添加合金元素(合金元素添加步驟)。又，於此亦可適當地添加添加元素。

藉由對於氣體成分(O、H)經充分減低的銅熔液 3 添加

合金元素，而使合金元素的添加良率良好，因此可減低合金元素的使用量，可減低銅合金的製造成本。

又，藉由對於在餵槽 12 內流動的銅熔液 3 添加合金元素，可均勻地溶解合金元素，而連續地製造成分值穩定的銅合金熔液。

【0057】 將所得之銅合金熔液通過熔液注入噴嘴 16 注入至連續鑄造鑄模 15，連續地製造銅合金鑄塊 1 (連續鑄造步驟)。

再者，本實施形態中，係製造截面圓形的銅合金鑄塊。

【0058】 此處，本實施形態中，所得之銅合金鑄塊 1 中，O 濃度為 10mass ppm 以下、H 濃度為 5mass ppm 以下。

再者，所得之銅合金鑄塊 1 中，S 濃度較佳為 15mass ppm 以下。

進一步地，所得之銅合金鑄塊 1 中，Cu 及合金元素以外之添加元素及雜質元素之含量合計較佳為 0.04mass% 以下。

【0059】

(銅合金原料製作步驟 S02)

接著，將在熔解/鑄造步驟 S01 所得之銅合金鑄塊加工為線棒材，製造銅合金原料。於銅合金原料製作步驟 S02 中，具備擠出步驟、拉拔步驟與切斷步驟。

於該銅合金原料製作步驟 S02 中，首先加熱截面圓形的銅合金鑄塊，藉由熱擠出加工而成為特定直徑的棒材

(擠出步驟)。

再者，本實施形態中，較佳將熱擠出加工時的加熱溫度設為 700°C 以上且 1000°C 以下之範圍內。

【0060】接著，對於所得之棒材進行拉拔加工，成為特定直徑的線材(拉拔步驟)。再者，拉拔加工之溫度沒有特別的限制，但較佳設為作為冷軋製或溫熱軋製的 -200°C 至 200°C 之範圍內，特佳為常溫。

【0061】然後，將所得之線材切斷為特定長度，成為銅合金原料(切斷步驟)。

此處，所得之銅合金原料中的O濃度較佳為10mass ppm以下，H濃度較佳為5mass ppm以下。

又，所得之銅合金原料中的S濃度較佳為15mass ppm以下。

進一步地，所得之銅合金原料中的Cu及合金元素以外之添加元素及雜質元素(O、H及S除外)之含量合計較佳為0.04mass%以下。

【0062】

(粉末加工步驟S03)

接著，使用銅合金原料製作步驟S02所得之銅合金原料，藉由粉化(atomize)處理，而製造金屬AM用銅合金粉末。

該粉末加工步驟S03中，具備熔解步驟、粉化處理步驟與分級步驟。

該熔解步驟中，加熱並熔解銅合金原料而得到合金熔

液。此處，於本實施形態中，熔解時的環境較佳設為非氧化環境。

於粉化處理步驟中，例如藉由氣體粉化法得到粉末。亦即，將在熔解步驟所得之合金熔液進行高壓氣體噴霧，並將合金熔液的液滴驟冷，藉以製造球狀或類似於球狀的形狀之粉末。氣體粉化法所用的氣體，可利用氬、氮等之惰性氣體。

於分級步驟中，將所得之粉末予以分級處理，得到具有特定粒度分布的銅合金粉末。氣體粉化處理中的銅合金原料之熔解溫度(氣體粉化處理時之溫度)較佳為銅之熔點以上且 1500°C 以下。氣體粉化處理時之熔解溫度亦可為 1085°C 以上且 1500°C 以下。

【0063】此處，本實施形態中，如上所述，由於使用雜質元素(O、H、S及N除外)之含量經充分減低的源自銅合金原料的合金熔液進行粉化處理，故抑制Cr等之合金元素與雜質元素(O、H、S及N除外)反應而被消耗，可生成含Cr化合物。

又，本實施形態中，由於使用雜質(包含雜質元素與O、H、S及N之成分)的含量經充分減低之源自銅合金原料的合金熔液進行粉化處理，故抑制Cr等之合金元素與雜質(包含雜質元素與O、H、S及N之成分)反應而被消耗，可生成含Cr化合物。

【0064】藉由上述各步驟，製造本實施形態之金屬AM用銅合金粉末。再者，本實施形態的金屬AM用銅合金

粉末中，O濃度較佳為1000mass ppm以下、H濃度較佳為5mass ppm以下。又，S濃度較佳為10mass ppm以下。

詳而言之，O濃度可為2700mass ppm以下左右，較佳為1000mass ppm以下、更佳為900mass ppm以下。又，O濃度之下限值不特別限定，可為不含0之值(或超過0之值)。

若O濃度高，則於造形體中以氧或氧化物等之形態殘存異物，有使造形體之各種特性惡化之可能性。

H濃度可為90mass ppm以下、亦可為60mass ppm以下，較佳為5mass ppm以下。又，H濃度之下限值不特別限定，可為不含0之值(或超過0之值)。

S濃度可為90mass ppm以下、亦可為60mass ppm以下，較佳為30mass ppm以下。進一步地，金屬AM用銅合金粉末中之S濃度更佳為10mass ppm以下。又，S濃度之下限值不特別限定，可為不含0之值(或超過0之值)。

又，於粉化處理等在有限的壓力下實施之步驟中，大氣中或步驟中所含有的環境成分可能成為原因，而發生在粉末中包含環境成分。例如，可能發生在粉末中包含源自環境成分的氮。金屬AM用銅合金粉末中，氮濃度(N濃度)較期望為30mass ppm、更期望為20mass ppm、又更期望為10mass ppm以下。又，本實施形態的金屬AM用銅合金粉末中，氮濃度(N濃度)較期望為30mass ppm、更期望為20mass ppm，亦可為10mass ppm以下，又更期望為5mass ppm以下。又，N濃度之下限值不特別限定，可為不含0之值(或超過0之值)。

【0065】再者，金屬AM用銅合金粉末，在不對特性造成影響之範圍內，亦可含有合金元素以外的添加元素及雜質元素。

此處，添加元素及雜質元素(O、H、S及N除外)，以總量計可為0.07mass%以下、可為0.06mass%以下、亦可為0.05mass%以下，較佳為0.04mass%以下、更佳為0.03mass%以下、又更佳為0.02mass%以下、又再更佳為0.01mass%以下。

又，添加元素及雜質元素(O、H、S及N除外)各自的含量之上限，較佳為30mass ppm以下、更佳為20mass ppm以下、又更佳為15mass ppm以下。

【0066】接著，針對本實施形態的層合造形物之製造方法，使用圖9之流程圖進行說明。

本實施形態之層合造形物之製造方法，具備：準備上述金屬AM用銅合金粉末之準備步驟S101，及依序重複形成包含金屬AM用銅合金粉末的粉末床之第1步驟S121與於粉末床中使特定位置的前述金屬AM用銅合金粉末固化而形成造形床之第2步驟S122來製作層合造形物之造形步驟S102。

藉由如此的步驟，製造特定形狀的層合造形物。該層合造形物中，由於使用本實施形態之金屬AM用銅合金粉末，故空隙等之結構缺陷少，機械特性優異。

【0067】依據構成設為如以上構成的本實施形態的金屬AM用銅合金粉末之粒子50，由含有Cr之銅合金所構

成，且於粒子本體 51 之表面形成有具有含 Cr 化合物之 Cr 化合物層 52，因此於粒子表面，雷射吸收係效率良好地進行，藉由金屬 AM 所製作的造形體之微細結構的再現性高，可穩定地製造空隙等之結構缺陷少的高品質之層合造形物。

【0068】構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之粒子 50 中，Cr 化合物層 52 具有構成粒子本體 51 之銅合金的元素之氧化物時，於粒子表面，雷射吸收係更加效率良好地進行，藉由金屬 AM 所製作的造形體之微細結構的再現性高，可穩定地製造空隙等之結構缺陷少的高品質之層合造形物。

【0069】又，構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之粒子 50 中，將粒子本體 51 進行截面觀察之際，於結晶粒界中分布有含 Cr 化合物時，可製造導電性、熱傳導性、強度優良的層合造形物。

【0070】此處，構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之粒子 50 中，構成粒子本體 51 之銅合金含有 Zr，且於粒子本體 51 之表面分布有含 Zr 化合物時，於粒子表面，雷射吸收係更加效率良好地進行，藉由金屬 AM 所製作的造形體之微細結構的再現性高，可穩定地製造空隙等之結構缺陷少的高品質之層合造形物。

【0071】又，構成本實施形態的金屬 AM 用銅合金粉末之粒子 50 中，構成粒子本體 51 之銅合金含有 Zr，且將粒子本體 51 進行截面觀察之際，於結晶粒界中分布有含 Zr 化

合物時，可製造導電性、熱傳導性、強度優良的層合造形物。

【0072】進一步地，本實施形態的金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的50%累積粒子徑D50為 $5\mu\text{m}$ 以上且 $120\mu\text{m}$ 以下之範圍內時，具有適於金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0073】又，本實施形態的金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的10%累積粒子徑D10為 $1\mu\text{m}$ 以上且 $80\mu\text{m}$ 以下之範圍內時，具有適於金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0074】又，本實施形態的金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的90%累積粒子徑D90為 $10\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下之範圍內時，具有適於金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0075】本實施形態的層合造形物之製造方法中，係使用本實施形態的金屬AM用銅合金粉末，因此藉由金屬AM所製作的造形體之微細結構的再現性高，可穩定地製造空隙等之結構缺陷少的高品質之層合造形物。

【0076】以上，說明了本發明之實施形態的金屬AM用銅合金粉末，及層合造形物之製造方法，但本發明不限定於此，在不脫離本發明的技術思想之範圍內可適當變更。

例如，於上述實施形態中，說明藉由氣體粉化法製造金屬AM用銅合金粉末，但不限定於此，亦可藉由水粉化

法或離心力粉化法、電漿粉化法等，來製造金屬AM用銅合金粉末。

【0077】又，亦可對於如上述般所得之金屬AM用銅合金粉末控制環境，並適當地施予熱處理而謀求組織的穩定化等。

進一步地，於本實施形態中，說明製造適於使用了雷射的PBF法之金屬AM用銅合金粉末，但不限定於此，亦可為適用於其他金屬AM之金屬AM用銅合金粉末。

又，本實施形態中，係說明使用圖8所示的連續鑄造裝置來製造銅合金鑄塊者，但不限定於此，亦可使用其他的鑄造裝置。

【0078】例如，亦可使用圖10所示之連續鑄造裝置101。該連續鑄造裝置101，具備：配置於最上游部的無氧銅供給手段(銅熔液供給部)102；配置於其下游的加熱爐103；配置於加熱爐103之下游而供給銅熔液之餵槽104；從無氧供給手段102連接到加熱爐103為止之熔液供給路105a、105b、105c；連接加熱爐103與餵槽104之導管106；於非氧化性環境下添加合金元素之添加手段(添加部)107、108；與連續鑄造鑄模42。再者，無氧銅供給手段102、加熱爐103、餵槽104、熔液供給路105a、105b、105c及導管106，係將各自的內部設為非氧化性環境。

【0079】無氧銅供給手段102，係由溶解銅原料之溶解爐121、將經溶解爐121溶解所得的熔銅暫時保持的保持爐122、去除熔銅中之氧及氫的脫氣體處理裝置124，及連

接此等的熔液供給路105a、105b、105c所構成。

【0080】脫氣體處理裝置124係具有氣體起泡裝置作為攪拌手段，藉以在其內部攪拌熔銅，例如藉由進行以惰性氣體所進行的起泡等，從熔銅中去除氧及氫。

熔液供給路105a、105b、105c，為了防止熔銅及無氧銅熔液被氧化，將其內部設為非氧化性環境。該非氧化性環境例如係藉由將氮與一氧化碳的混合氣體或氫等之惰性氣體吹入熔液供給路內而形成。

【0081】作為添加合金元素之添加手段，具備：配設於加熱爐103的第1添加手段107，與配設於餵槽104的第2添加手段108。

若從設於加熱爐103的第1添加手段107來連續或間歇地裝入合金元素，則在加熱爐103內所貯留的無氧銅熔液中添加合金元素。此處，在貯留部所貯留的無氧銅熔液係藉由高頻感應線圈加熱，而促進所添加的合金元素之熔解。

又，若從設於餵槽104的第2添加手段108來連續或間歇地裝入合金元素，則於在餵槽104內流動的無氧銅熔液中添加合金元素。此處，在餵槽104內流動的無氧銅熔液，係被加熱爐103所加熱而成為高溫，並且在餵槽104內流動，因此促進所添加的合金元素之熔解。

[實施例]

【0082】以下，說明為了確認本發明之效果而進行之

確認實驗之結果。

【0083】

(本發明例)

首先，藉由實施形態所記載之製造方法，使用由4N等級之高純度銅所構成的銅原料，製作表1所示組成之C18000與C18150之鑄塊(表1所示之雜質係由雜質中除外O、H、S)。

接著，以所製作之C18000與C18150之鑄塊當作原料，藉由使用氫氣的氣體粉化法，製作表2所示組成之金屬AM用C18000粉末及金屬AM用C18150粉末，分級成適合於雷射PBF的粉末床之粒度(表2所示之雜質係由雜質中除外O、H、S、N)。氣體粉化處理時之熔解溫度係以1300℃之條件進行。

【0084】針對本發明例之金屬AM用C18000粉末，進行使用了MICROTRAC公司製MT3300EXII的粒徑分布測定，結果成為體積基準之10%累積粒子徑為15 μm 、50%累積粒子徑為27 μm 、90%累積粒子徑為45 μm 之粒度分布。

針對本發明例之金屬AM用C18150粉末，進行使用了MICROTRAC公司製MT3300EXII的粒徑分布測定，結果成為體積基準之10%累積粒子徑為19 μm 、50%累積粒子徑為30 μm 、90%累積粒子徑為49 μm 之粒度分布。

然後，使用本發明例之金屬AM用C18000粉末，使用市售的雷射PBF裝置，在能量密度為13J/mm²之條件下，製作層合造形物之小片。又，使用本發明例之金屬AM用

C18150粉末，使用市售的雷射PBF裝置，在能量密度為 $5\text{J}/\text{mm}^2$ 之條件下，製作層合造形物之小片。

【0085】

(金屬AM用銅合金粉末之表面結構)

針對本發明例之金屬AM用C18000粉末以及金屬AM用C18150粉末，使用歐傑電子能譜分析法，評價各自之粒子表面之微細結構。構成金屬AM用銅合金粉末的粒子之表面之歐傑電子能譜分析的結果示於圖2A~圖2E、圖3A~圖3C及圖4A及圖4B。

【0086】

(金屬AM用銅合金粉末之截面結構)

針對本發明例之金屬AM用C18000粉末以及金屬AM用C18150粉末，使用歐傑電子能譜分析法及掃描型電子顯微鏡分析法來評價各自之粒子截面之微細結構。構成金屬AM用銅合金粉末的粒子之截面的分析結果示於圖5A及圖5B及圖6A~圖6C。

【0087】

(鑄塊及金屬AM用銅合金粉末之組成)

表1所示之鑄塊，及表2所示之本發明例之金屬AM用銅合金粉末中之O濃度係以惰性氣體熔解－紅外線吸收法、H濃度係以惰性氣體熔解－熱傳導度法、S濃度係以燃燒－紅外線吸收法求出。又，除銅以外，此等物質以外的成分之濃度係組合螢光X射線分析法、輝光放電質譜分析法、感應耦合電漿質譜分析法而求出。

【 0088】

(造形物密度)

從所製作的層合造形物之截面與層合造形物之截面中被觀測到的空隙所佔有之面積，評價層合造形物之密度。本說明書中，將該密度定義為造形物密度。

造形物密度之評價，係在造形物截面中定義計測對象之截面積後(將此稱為評價截面積，3.4mm見方)，確認了位於此計測截面積之內部的空隙部位後，算出評價截面積中的空隙之佔有面積。

然後，將(評價截面積-空隙佔有面積)/評價截面積定義為造形物密度。表2中顯示造形物密度之評價結果。

【 0089】

(造形物之機械特性及電傳導度之評價)

又，對所製作之層合造形物進行後述之熱處理，測定熱處理後之層合造形物的維氏硬度及導電率。

作為所製作之層合造形物之機械特性，係於室溫根據JISZ2244:2009測定維氏硬度(HV單位)。維氏硬度之測定荷重設為10kgf。又，藉由渦流式導電率測定而於室溫測量所製作之層合造形物的%IACS單位之導電率。此等之造形物之特性示於表2。

【 0090】

(銅合金粒子之表面中之CrSi系化合物、NiSi系化合物的有無)

藉由高角度散射環狀暗視野掃描穿透顯微鏡法，確認

於本發明例之金屬AM用銅合金粉末中，構成粉末的銅合金粒子表面中之CrSi系化合物、NiSi系化合物的有無。如圖11及圖12所示般得到分析結果。

【0091】

(銅合金粒子之表面中之含Cr化合物、含Zr化合物的有無)

藉由高角度散射環狀暗視野掃描穿透顯微鏡法及穿透型電子顯微鏡法，確認於本發明例之金屬AM用銅合金粉末中，構成粉末的銅合金粒子表面中之含Cr化合物、含Zr化合物的有無。如圖13~圖15所示般得到分析結果。

【0092】

[表1]

	成分組成(質量比)								
	Cu	Cr (%)	Ni (%)	Si (%)	Zr (%)	O (ppm)	H (ppm)	S (ppm)	雜質 (%)
C18000 鑄塊	剩餘	0.40	2.60	0.50	<0.001	<10	<5	<10	<0.02
C18150 鑄塊	剩餘	0.84	<0.001	<0.002	0.05	<10	<5	<10	<0.04

【0093】

[表2]

	成分組成 (質量比)										層合造形物		
	Cu	Cr (%)	Ni (%)	Si (%)	Zr (%)	O (ppm)	H (ppm)	S (ppm)	雜質 (%)	密度 (%)	維氏硬度 (HV)	導電率 (%IACS)	
C18000 粉末	剩餘	0.40	2.60	0.50	<0.001	100	<10	<10	<0.02	99.3	194	40	
C18150 粉末	剩餘	0.81	0.0035	<0.002	0.06	120	<10	<10	<0.04	99.6	130	90	

【0094】圖2A~圖2E、圖3A~圖3C，為將本發明之金屬AM用銅合金粉末(圖2A~圖2E為C18000粉末、圖3A~圖3C為C18150粉末)的粒子表面進行離子蝕刻後之歐傑電子能譜分析的結果。本歐傑電子能譜分析之實驗系統中的本發明之銅合金粉末的粒子表面中之各構成元素單質或由各構成元素所產生的化合物之蝕刻速率雖然不明確，但可認為由於本歐傑電子能譜分析之實驗系統中的 SiO_2 之蝕刻速率為 1.08nm/分鐘 ，因此15分鐘的離子蝕刻大約為蝕刻 15nm 之厚度後的結構。如圖2A、圖3A所示，在離子蝕刻後的粒子表面，出現多數的島狀之微細結構。

【0095】進一步地，藉由圖2A、圖2B與圖2E，以及圖3A與圖3B之比較，確認島狀之微細結構源自Cr系析出物。

【0096】又，圖16A~圖16F為構成本發明之金屬AM用銅合金粉末(C18000)之銅合金粒子的粒子表面之以歐傑電子能譜法所得之分析結果，其顯示於將粒子表面離子蝕刻之前、於進行5分鐘、15分鐘、30分鐘、50分鐘離子蝕刻之後的Cr測繪圖像。首先，如圖16A及圖16B所示，可知於離子蝕刻前之粒子最表面，在銅結晶粒界及銅結晶粒之上(銅結晶粒表面)，Cr系析出物呈島狀分布。可認為圖16A及圖16B中所確認到的該Cr之分布係源自含Cr化合物。

如圖16B~圖16F所示，確認到伴隨離子蝕刻之時間，粒子表面之島狀之微細組織之結構變化。如圖16F所示，

於50分鐘之離子蝕刻後亦確認到Cr系析出物的分布，但與圖16C及圖16D比較時，確認了Cr之分布部位有減少的傾向。又，由本歐傑電子能譜分析之實驗系統中的SiO₂之蝕刻速率與伴隨圖16B~圖16F之蝕刻時間的粒子表面之結構變化的狀況，可認為具有本發明之金屬AM用銅合金粉末(C18000)中的含Cr化合物之Cr化合物層52之厚度，大約為1nm至100nm左右之範圍。

【0097】另一方面，圖3C為將本發明之金屬AM用銅合金粉末(C18150)之粒子之最表面附近進行30分鐘離子蝕刻後之單一的銅結晶粒子之表面的歐傑電子能譜分析之結果。由上述SiO₂之蝕刻速率，可認為30分鐘之離子蝕刻大約為蝕刻30nm之厚度後之結構。如圖3C所示，確認到進行30分鐘離子蝕刻之後，於本發明之金屬AM用銅合金粉末的粒子表面之銅結晶粒子上，除Cu以外亦存在有Cr、Zr，另一方面，變得不易見到島狀之結構。

因此，可認為粒子表面所存在的含Cr系析出物之表面層亦即本發明之金屬AM用銅合金粉末(C18150)中的具有含Cr化合物之Cr化合物層52之厚度大約為1nm至100nm左右之範圍。

【0098】由以上之圖16A~圖16F及圖3A~圖3C的結果綜合考量，可認為本發明之金屬AM用銅合金粉末的粒子表面所存在的含Cr系析出物之表面層亦即具有含Cr化合物之Cr化合物層52之厚度大約為1nm至100nm左右之範圍。

【0099】又，圖4A及圖4B為本發明之金屬AM用銅合

金粉末之粒子表面的以歐傑電子能譜分析所得之氧的強度縱深分析(圖4A為C18000粉末、圖4B為C18150粉末)。本發明之金屬AM用銅合金粉末中，確認到隨著從銅合金粒子之最表面向銅合金粒子之內部，所含有之氧濃度變低。本質上，本發明之金屬AM用銅合金粉末，由於包含作為銅合金的氧，因此於粒子本體中存在一定量的氧，此可認為是構成粒子本體的氧濃度之背景濃度者。另一方面，於粒子表面所觀測的氧濃度之梯度，主要是在粉末化之步驟中發生，進一步地，由圖4A及圖4B之結果可認為大約以1nm至100nm左右之範圍存在，可認為於上述包含Cr系析出物的表面層之厚度的等級(order)中，可發生氧濃度的梯度。

【0100】由圖2A~圖2E、圖3A~圖3C及圖4A及圖4B所示之結果，確認到於本發明之金屬AM用銅合金粉末的粒子表面，在銅結晶粒界及銅結晶粒上(銅結晶粒之表面)形成有具有源自Cr系析出物之含Cr化合物的Cr化合物層52，進而該Cr化合物層52係成為含有氧之層。

亦即，可認為本發明例之金屬AM用銅合金粉末中如此之含有氧之層的存在，提供抑制銅合金粉末之表面變質的效果。

又，如圖2A~圖2E、圖3A~圖3C、圖4A及圖4B所示，本發明例之金屬AM用銅合金粉末，由於主成分為母相的Cu，因此推測如此之氧主要源自銅氧化物，進一步地，推測係作為合金元素或其他雜質元素的氧化物之構成元素存

在。亦即，推測本發明例之金屬AM用銅合金粉末之表面中之Cr化合物層，在內包含有Cr之化合物的同時，形成由Cu或銅氧化物、含Cr之合金元素等之氧化物等所構成的複合層。

【0101】本發明例之金屬AM用銅合金粉末(C18000粉末及C18150粉末)之粒子的Cr化合物層52中之源自含Cr化合物之析出物的密度，可藉由使用了ULVAC-PHI股份有限公司製掃描型歐傑電子能譜分析裝置PHI700xi的歐傑電子能譜法分析Cr化合物層52之最表面，並使用所得之影像，從每 $1\mu\text{m}^2$ 之含Cr化合物的析出物之尺寸及個數，算出含Cr化合物(Cr系析出物)之面積佔有率而得到。

金屬AM用銅合金粉末(C18000粉末)之Cr化合物層52之最表面中，觀察到析出物的密度為面積率17%的部位，與面積率21%的部位(參照圖2A及圖2B)，金屬AM用銅合金粉末(C18000粉末)之Cr化合物層52之最表面中，觀察到析出物的密度為面積率16%的部位，與面積率28%的部位。

【0102】又，觀察本發明例之金屬AM用銅合金粉末(C18000粉末及C18150粉末)之粒子之Cr化合物層52之以使用了ULVAC-PHI股份有限公司製掃描型歐傑電子能譜分析裝置PHI700xi之歐傑電子能譜法所分析的影像之銅結晶粒界，從源自含Cr化合物的析出物佔有粒界長度每 $1\mu\text{m}$ 的比例，求出粒界長度每 $1\mu\text{m}$ 的線密度。金屬AM用銅合金粉末(C18000粉末)之Cr化合物層52中，觀察到析出物之銅結

晶粒界中的線密度為31%的部位，與60%的部位。金屬AM用銅合金粉末(C18150粉末)之Cr化合物層52中，觀察到析出物之銅結晶粒界中的線密度為59%的部位，與74%的部位。

【0103】又，如圖5A及圖5B及圖6A~圖6C所示，作為銅合金粒子之截面觀察，於構成本發明例之金屬AM用銅合金粉末的粒子之內部，共通地確認到含Cr化合物析出於銅結晶粒界(圖4A及圖5B為C18000粉末、圖6A~圖6C為C18150粉末)。又，與粒子表面比較，則在粒子之內部，見不到以如於粒界可見般的頻率析出含Cr化合物。亦即，顯示出於粒子表面，高頻率地觀測到含Cr化合物。預測此為於銅結晶粒內幾乎不存在Cr系析出物，或銅結晶粒之內部中的Cr系析出物非常小(或量少)而不易觀察的任一種狀況。另一方面，由圖2B~圖2E與圖5A~圖5B之比較，亦即由粒子表面與粒子截面之比較，可認為就析出物佔存在有粒子的面之比例而言，粒子最表面(或表層)較粒子內部更大。

【0104】又，如在圖5A~圖5B更具代表性地所示，於金屬AM用銅合金粉末之粒子的內部之粒界，確認到CrSi系析出物及NiSi系析出物之任一者或兩者的存在。此結果顯示在較金屬AM用銅合金粉末之粒子的粒子表面之Cr化合物層更內部之處，於粒界存在有CrSi系析出物及NiSi系析出物之任一者或兩者。

【0105】另一方面，如在圖6A~圖6B更具代表性地明

示般，於金屬 AM 用銅合金粉末之粒子的粒子內部之粒界，確認到 Cr 系析出物的存在。此結果顯示在較金屬 AM 用銅合金粉末之粒子的粒子表面之 Cr 化合物層更內部之處，於粒界存在有 Cr 系析出物。

此結果顯示在較金屬 AM 用銅合金粉末之粒子的粒子表面之 Cr 化合物層更內部之處，在表面至內部之粒界存在有 Cr 系析出物。

【0106】如圖 11 所示，由本發明之金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子表面之以高角度散射環狀暗視野掃描穿透顯微鏡法所得之分析結果，確認到於本發明之金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子之表面所形成的 CrSi 系化合物包含 Cr_3Si 。又，如圖 12 所示，由電子繞射圖型之解析，確認到於圖 10 的情況下， Cr_3Si 係與 Cu 結晶晶格匹配而形成。

【0107】如圖 13 與圖 14 所示，由本發明之金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子表面之以穿透型電子顯微鏡所得之分析結果，確認到於本發明之金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子之表面所形成的 Cr 系化合物包含 Cr 及 $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{Hexagonal})[-21-4])$ 。

【0108】如圖 15 所示，由本發明之金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子表面之以穿透型電子顯微鏡所得之分析結果，確認到於本發明之金屬 AM 用銅合金粉末之銅合金粒子之表面所形成的 Zr 系化合物包含 $\text{Cu}_8\text{Zr}_3(\text{Orthorhombic})[21-4])$ 。

【0109】此外，如表2所示，使用於粒子表面形成有含Cr化合物的本發明例之C18000組成之金屬AM用銅合金粉末來進行造形時，造形物密度為99.3%。由此結果可認為本發明之金屬AM用銅合金粉末中，促進充分的雷射吸收，其結果，實現了造形體之高密度化。

進一步地，藉由將C18000組成之層合造形物作為第一熱處理施予950°C -15分鐘、作為第二熱處理施予420°C -2.2小時的熱處理，製作熱處理過的造形體。該熱處理過的造形體於室溫顯示維氏硬度194HV、40%IACS之導電率(參照表2)。

此外，如表2所示，使用於粒子表面形成有含Cr化合物的本發明例之C18150組成之金屬AM用銅合金粉末來進行造形時，造形物密度為99.6%。由此結果可認為本發明之金屬AM用銅合金粉末中，促進充分的雷射吸收，其結果，實現了造形體之高密度化。

進一步地，藉由將C18150組成之層合造形物作為第一熱處理施予980°C -15分鐘、作為第二熱處理施予450°C -1.0小時的熱處理，製作熱處理過的造形體。該熱處理過的造形體於室溫顯示維氏硬度130HV、90%IACS之導電率(表2)。

由此等之結果，確認到本發明例之金屬AM用銅合金粉末中，可製造在實際使用時重要的空隙少的層合造形物，且確認具有實際使用時充分之機械特性與導電性，可實現具實用性之銅合金層合造形物。

【符號說明】

【0110】

50:構成金屬AM用銅合金粉末之銅合金粒子

51:粒子本體

52:Cr化合物層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種金屬AM用銅合金粉末，其係用於金屬AM之金屬AM用銅合金粉末，其特徵在於

由含有Cr之銅合金所構成，於構成銅合金粉末之銅合金粒子的表面，形成有具有含Cr化合物之Cr化合物層。

【請求項2】如請求項1之金屬AM用銅合金粉末，其中前述銅合金粒子之表面之前述Cr化合物層具有氧。

【請求項3】如請求項1之金屬AM用銅合金粉末，其中在構成銅合金粉末之前述銅合金粒子的截面觀察中，於前述銅合金粒子全體之結晶粒界分布有含Cr化合物。

【請求項4】如請求項1之金屬AM用銅合金粉末，其中以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的50%累積粒子徑D50為5 μm 以上且120 μm 以下之範圍內。

【請求項5】如請求項1之金屬AM用銅合金粉末，其中以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的10%累積粒子徑D10為1 μm 以上且80 μm 以下之範圍內。

【請求項6】如請求項1之金屬AM用銅合金粉末，其中以雷射繞射/散射法所測定之體積基準的90%累積粒子徑D90為10 μm 以上且150 μm 以下之範圍內。

【請求項7】一種層合造形物之製造方法，其特徵為具備

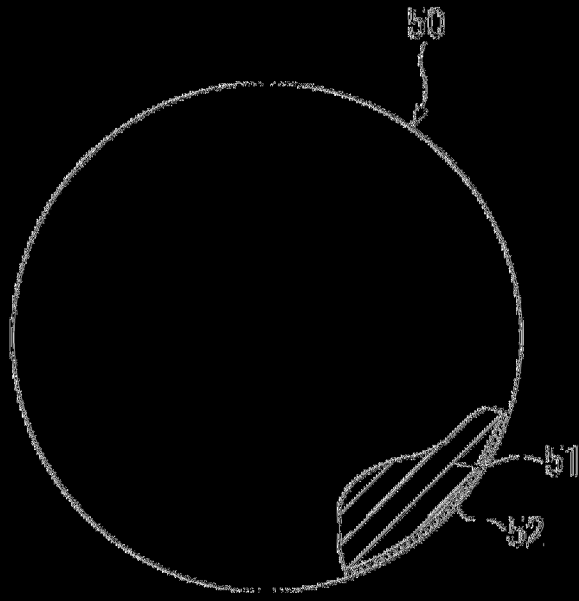
準備如請求項1至請求項6中任一項之金屬AM用銅合金粉末之準備步驟，與

依序重複形成包含前述金屬AM用銅合金粉末之粉末

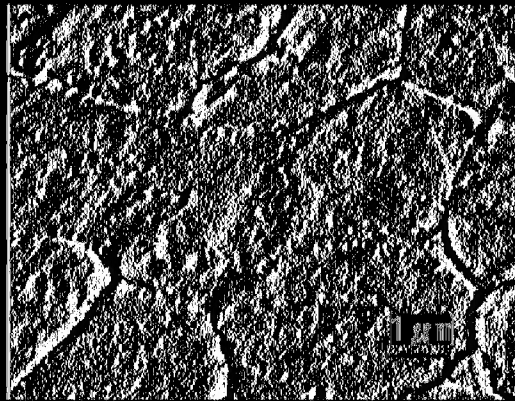
床的第1步驟與於前述粉末床中使特定位置的前述金屬AM用銅合金粉末固化而形成造形床的第2步驟，來製作層合造形物之造形步驟。

【請求項8】如請求項7之層合造形物之製造方法，其中於前述造形步驟後具備於300°C以上且純銅的熔點以下之溫度範圍進行熱處理的熱處理步驟。

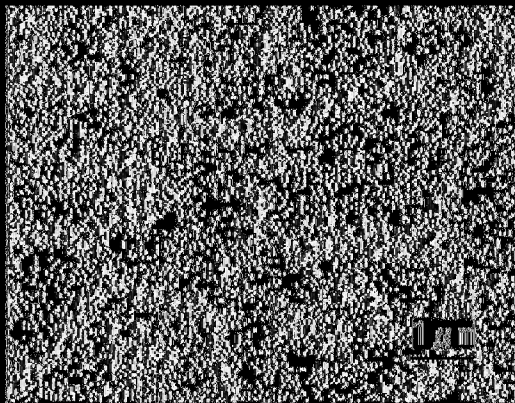
(發明圖式)



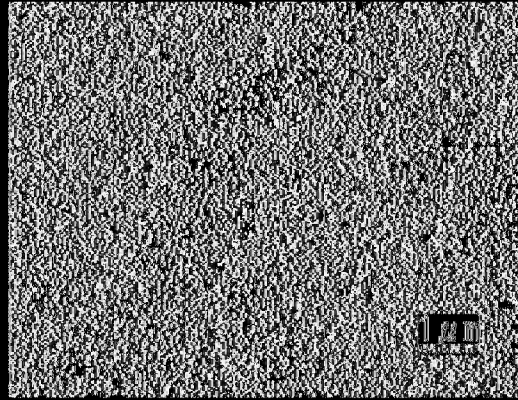
(圖 1)



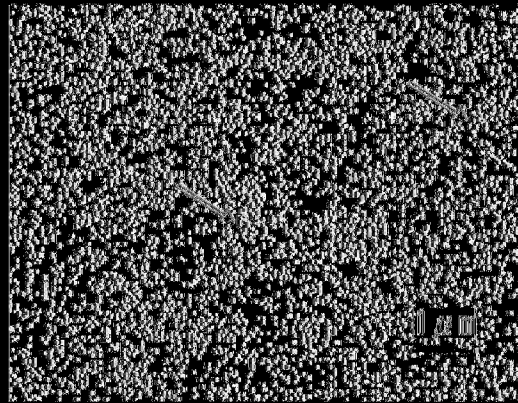
(圖 2A)



(圖 2B)

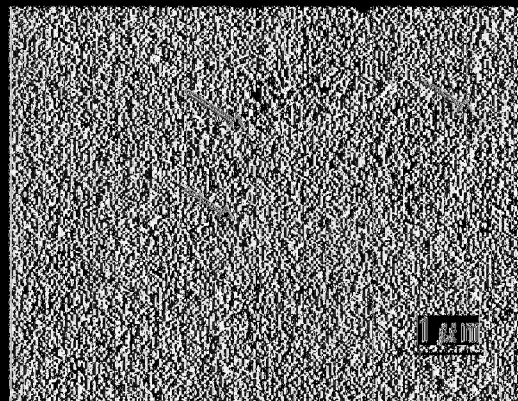


(圖 2C)



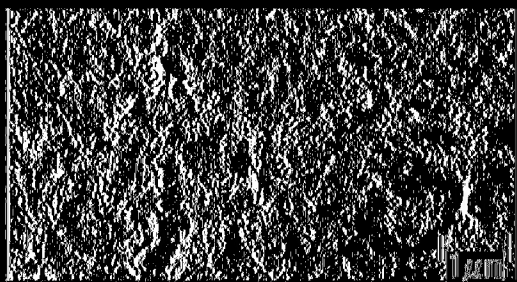
← 兩位置

(圖 2D)

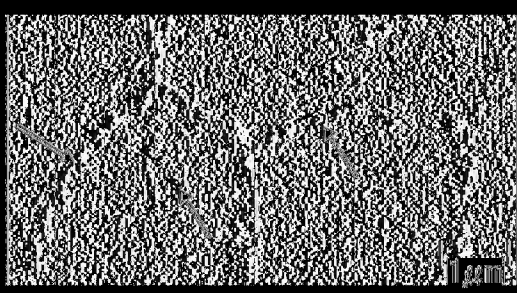


← NiSi系化合物
← CrSi系化合物

(圖 2E)

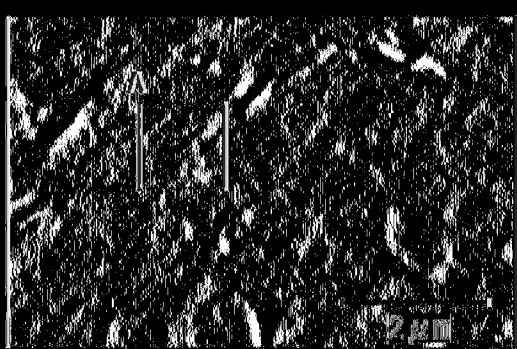


(圖 3A)



(圖 3B)

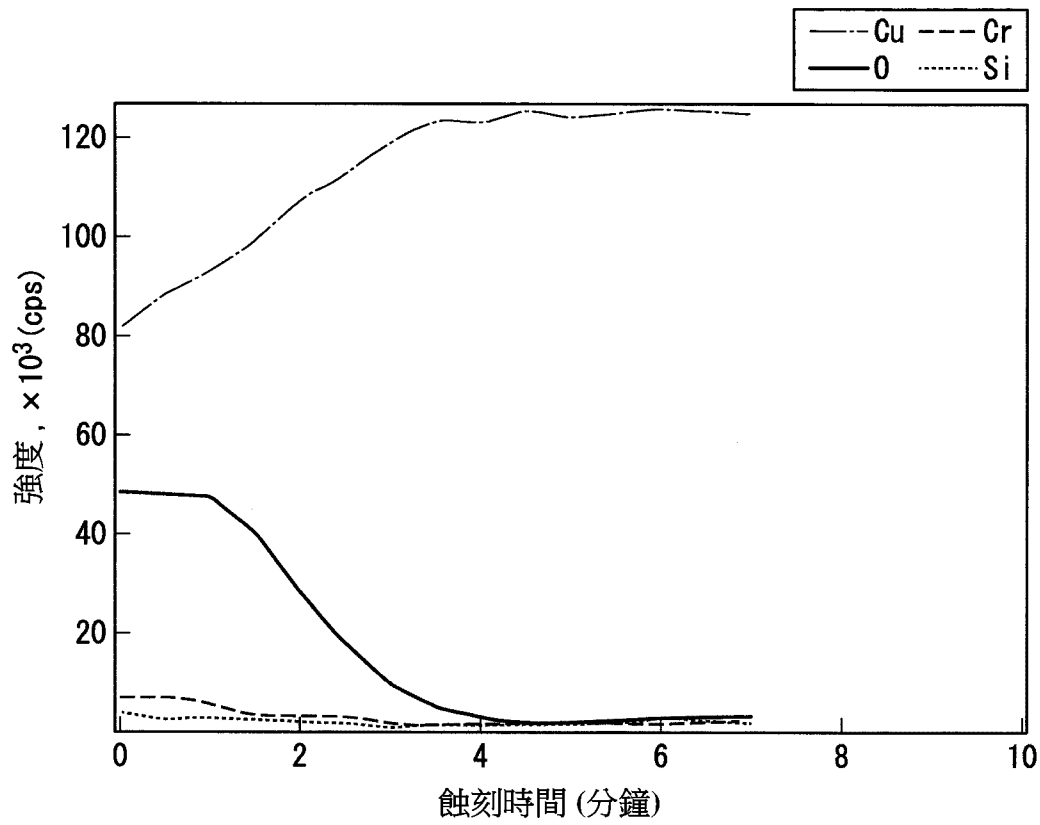
- ← Zr系析出物
- ← Cr系析出物(銅結晶粒界)
- ← Cr系析出物(銅結晶粒上)



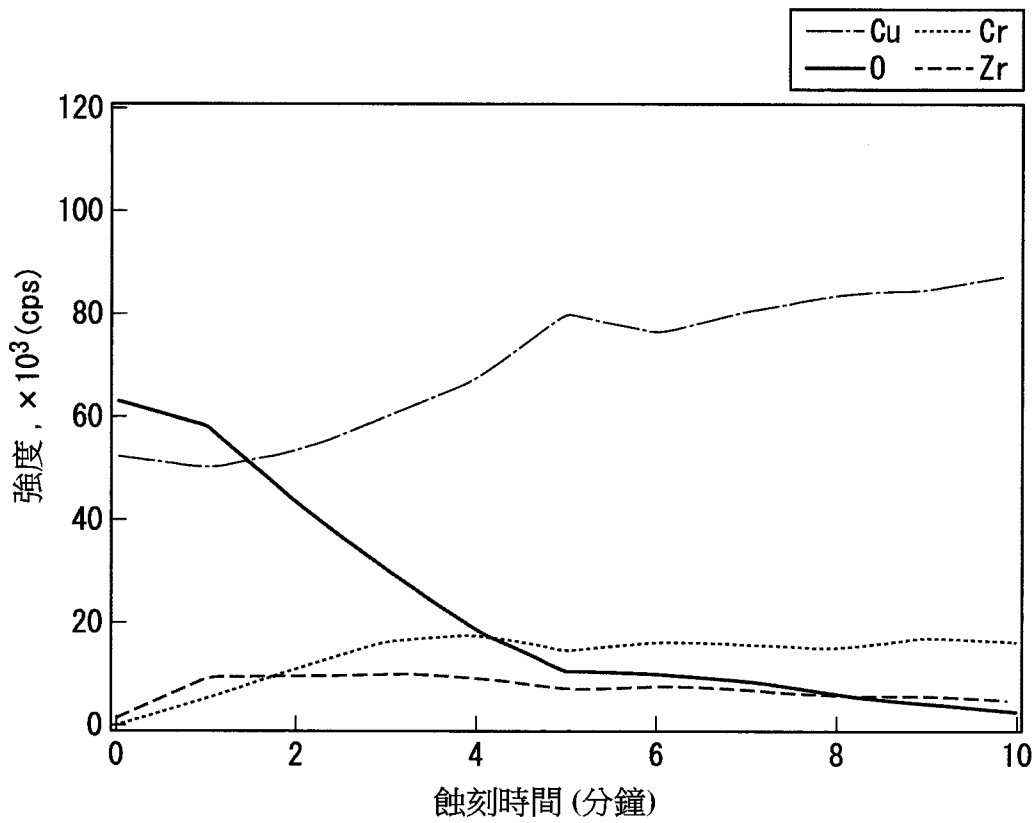
(圖 3C)

A部之半定量分析結果

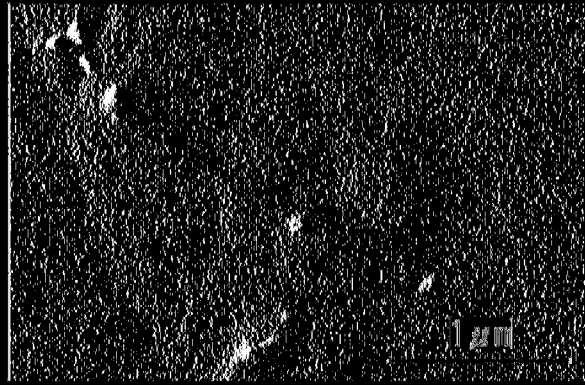
D (at%)	Cr (at%)	Cu (at%)	Zr (at%)	Total (at%)
0.02	8.9	80.75	0.33	100



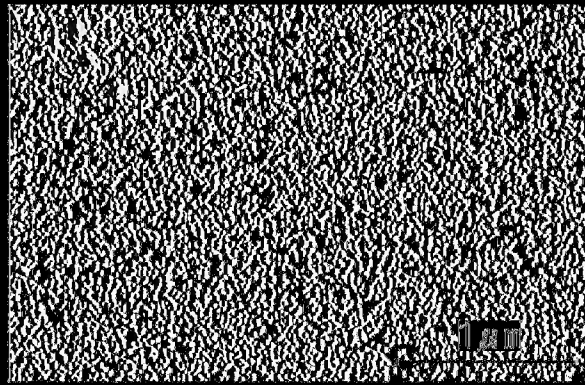
【圖 4A】



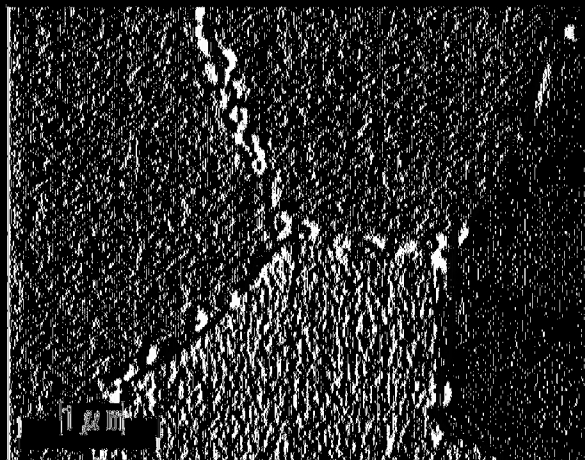
【圖 4B】



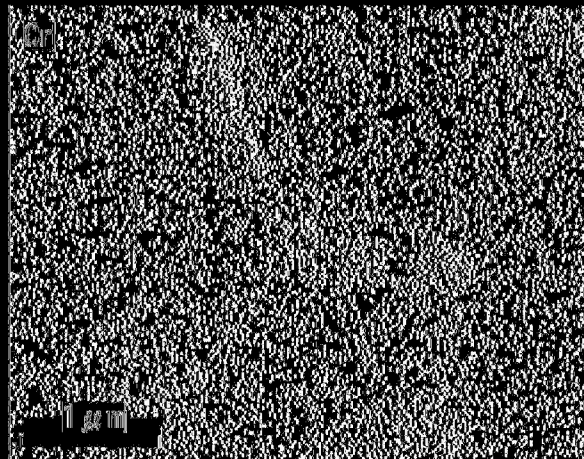
(SEM 5A)



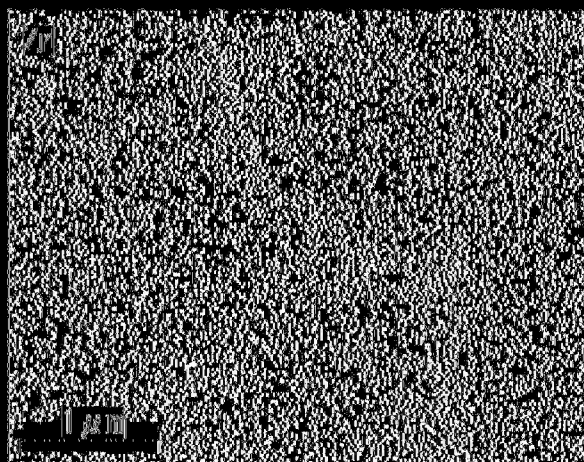
(SEM 5B)



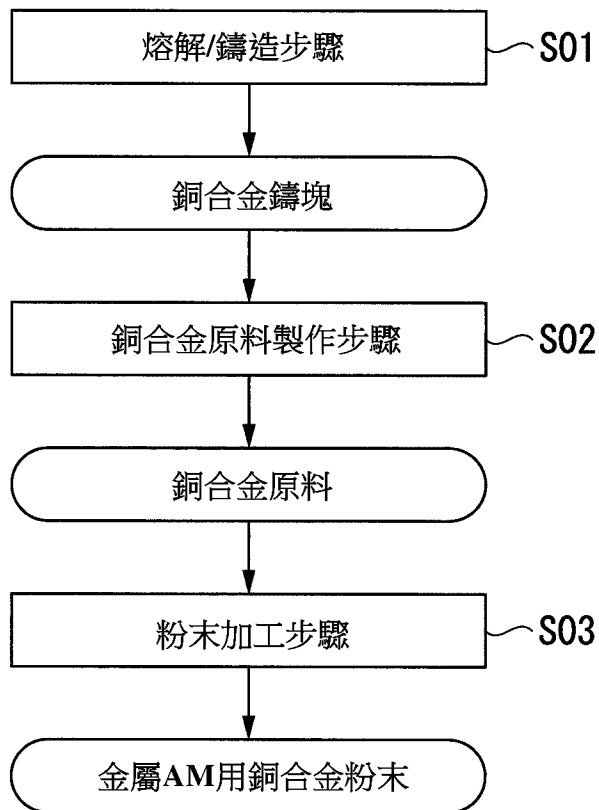
(SEM 6A)



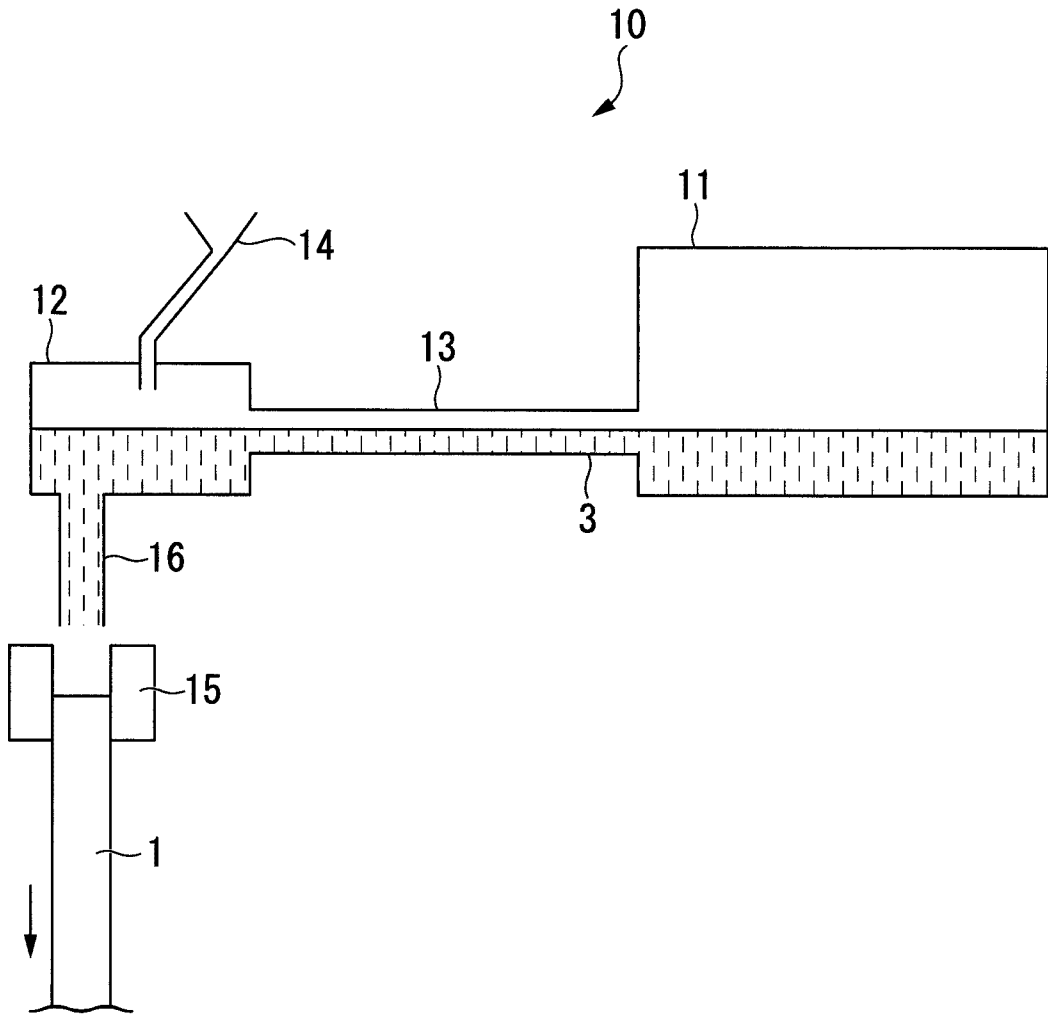
(圖 6B)



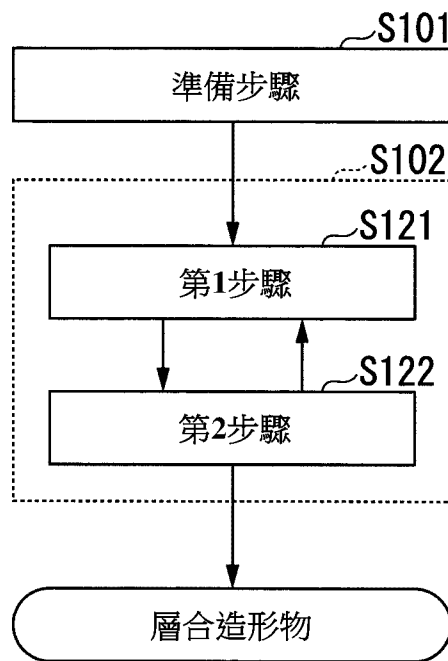
(圖 6C)



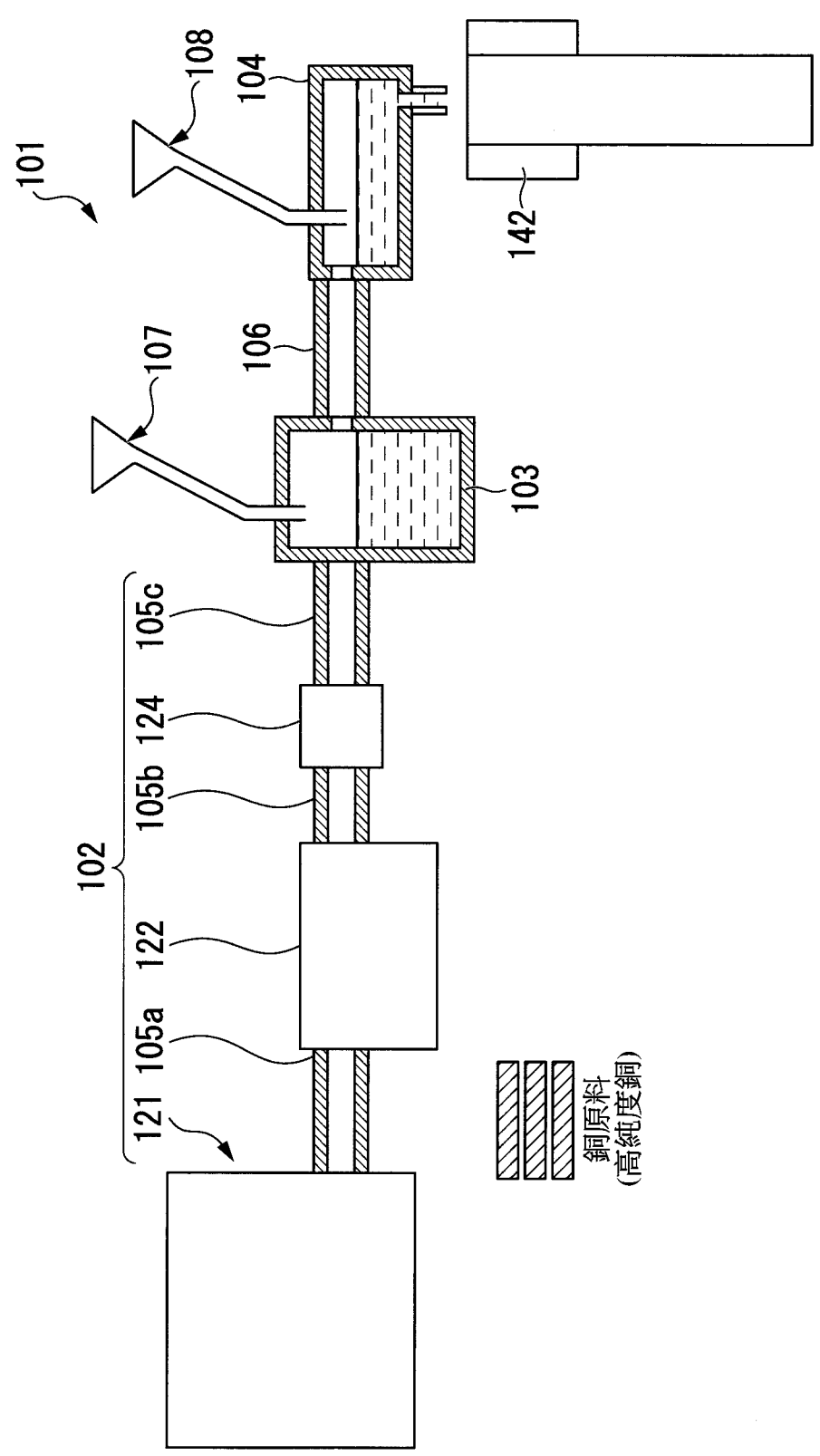
【圖 7】



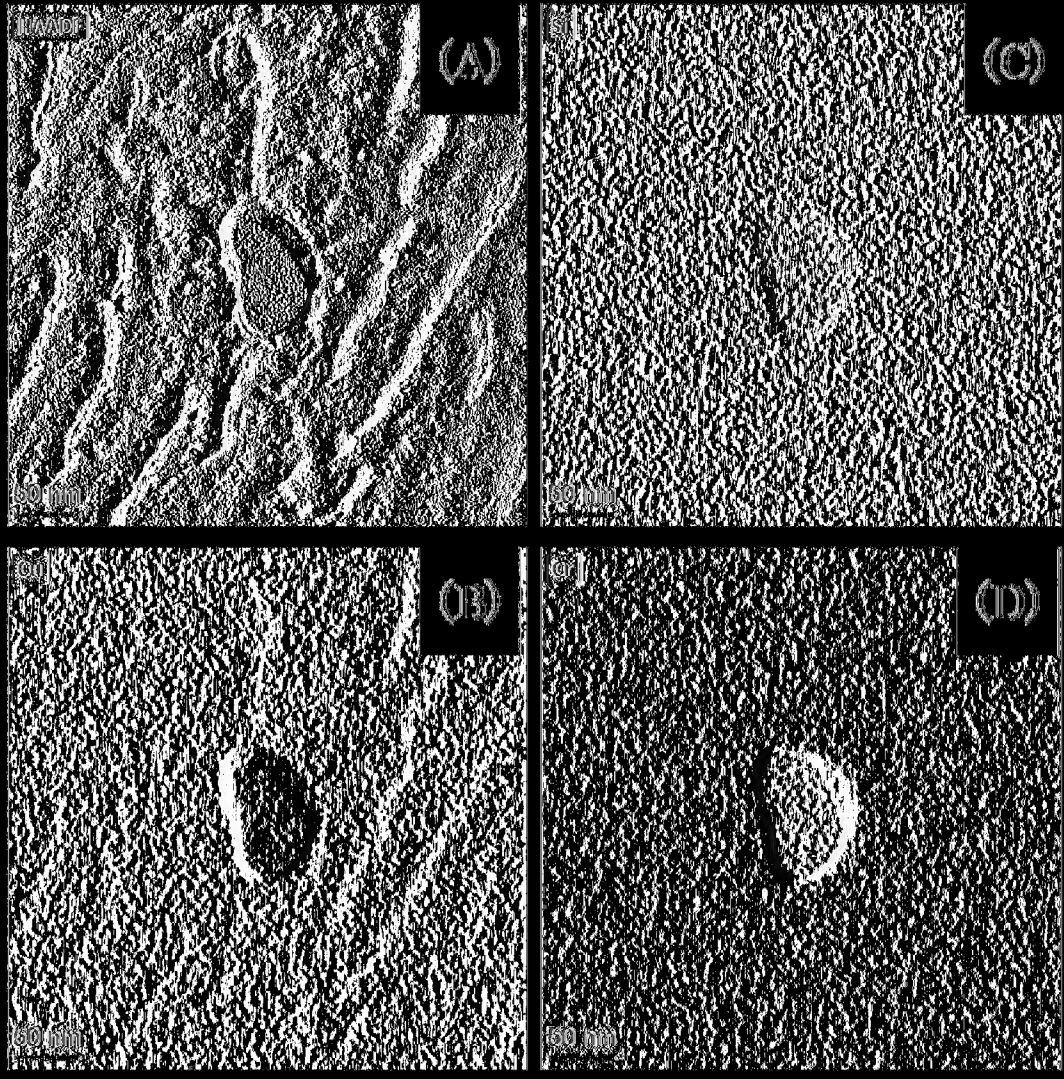
【圖 8】



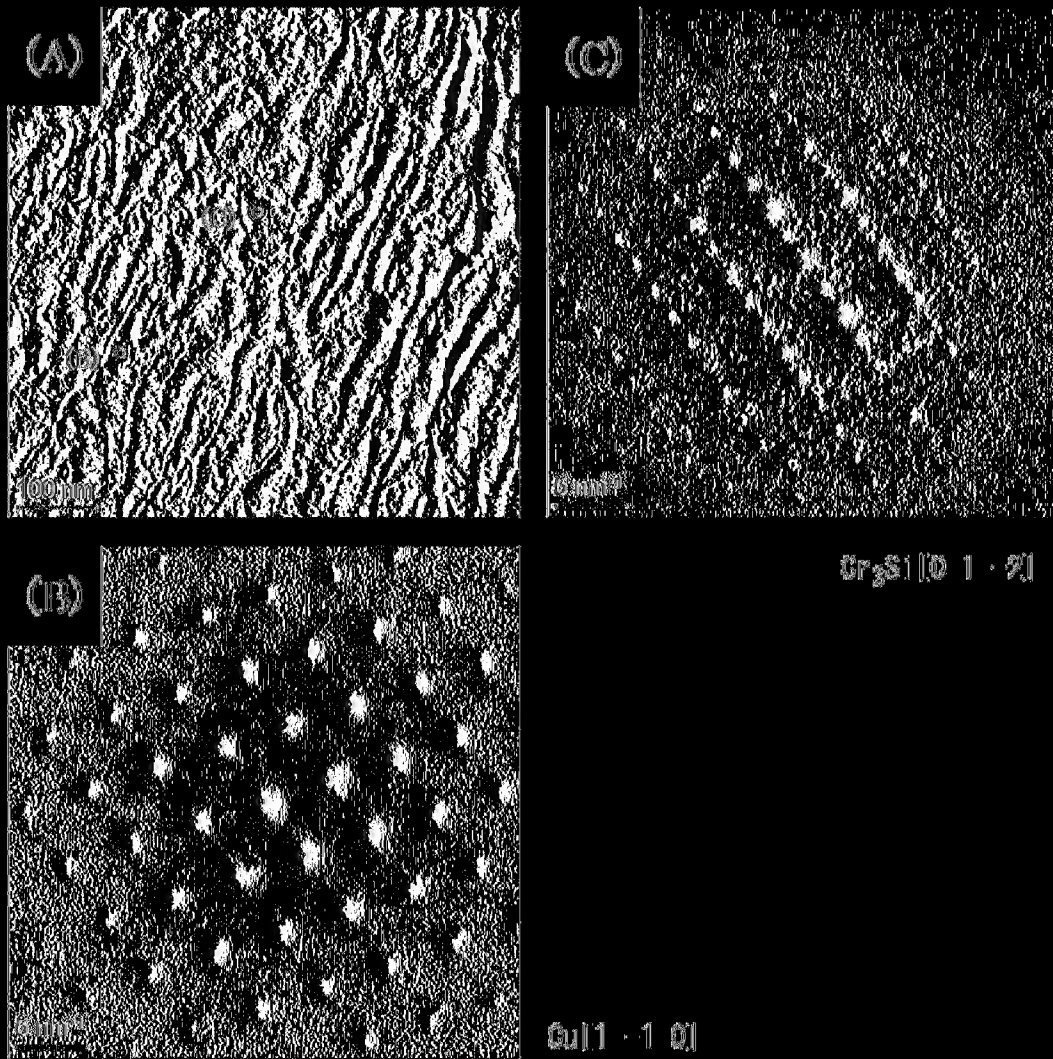
【圖 9】



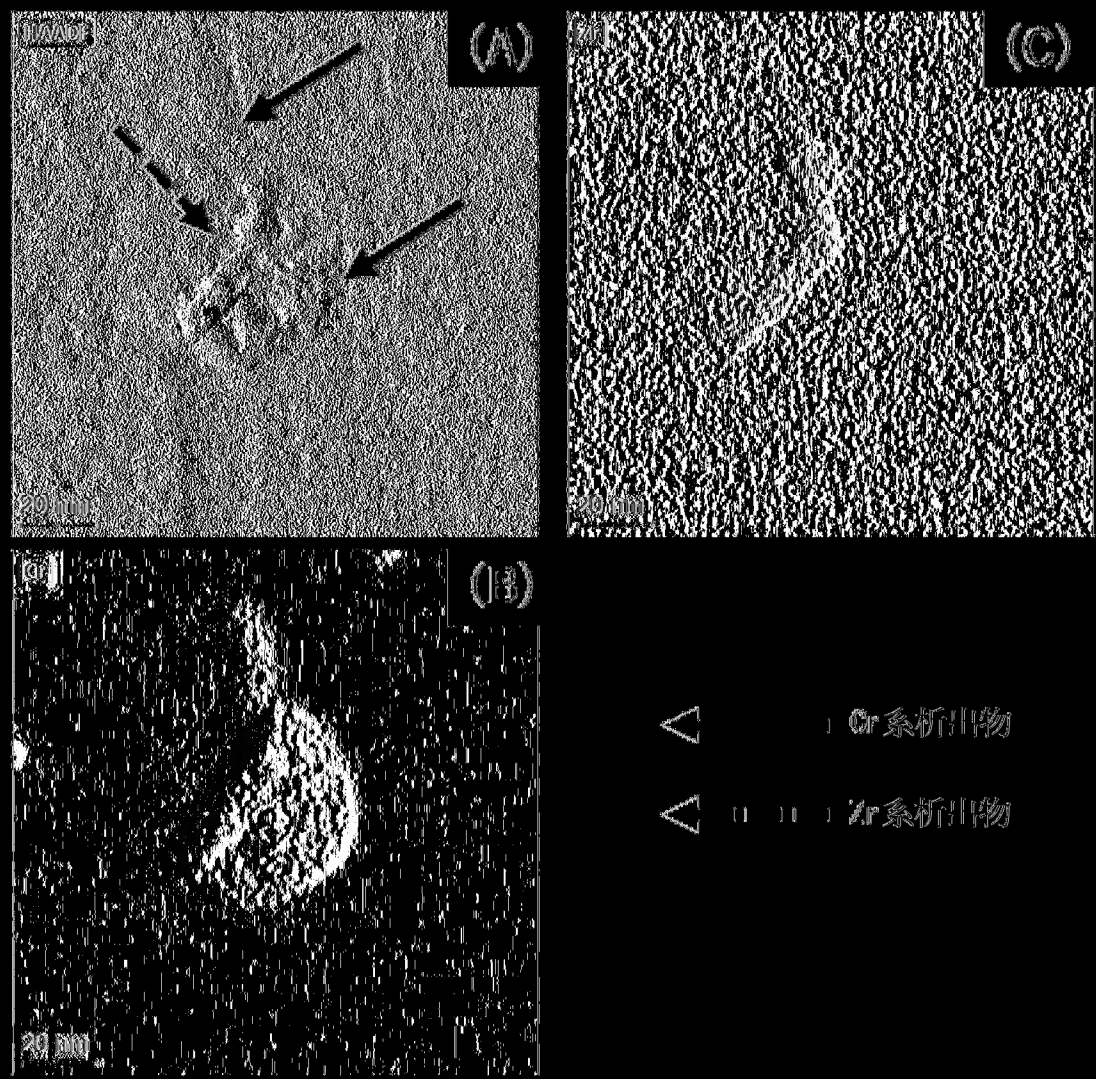
【圖 10】



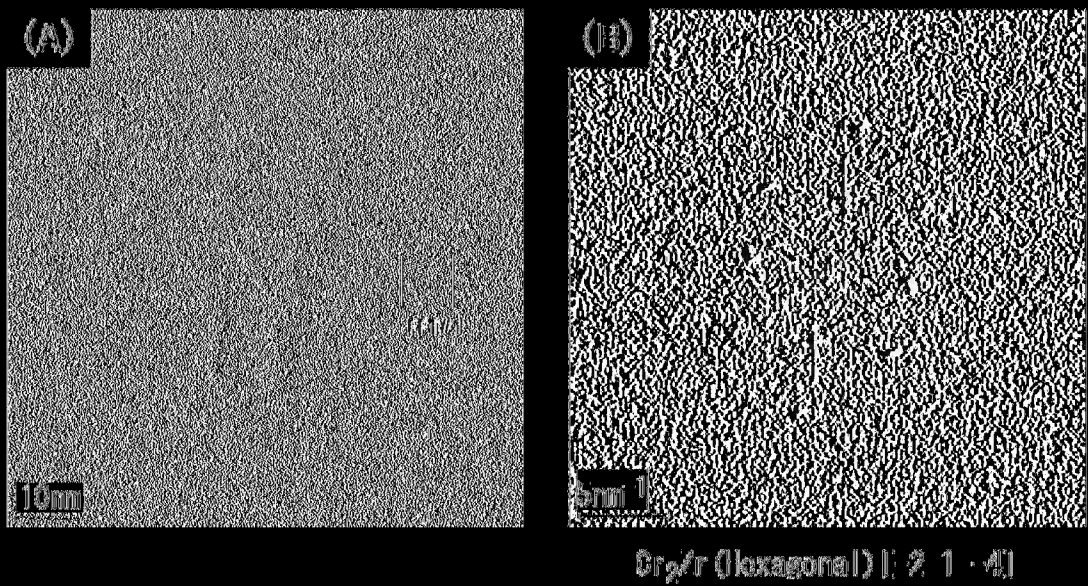
(圖 11)



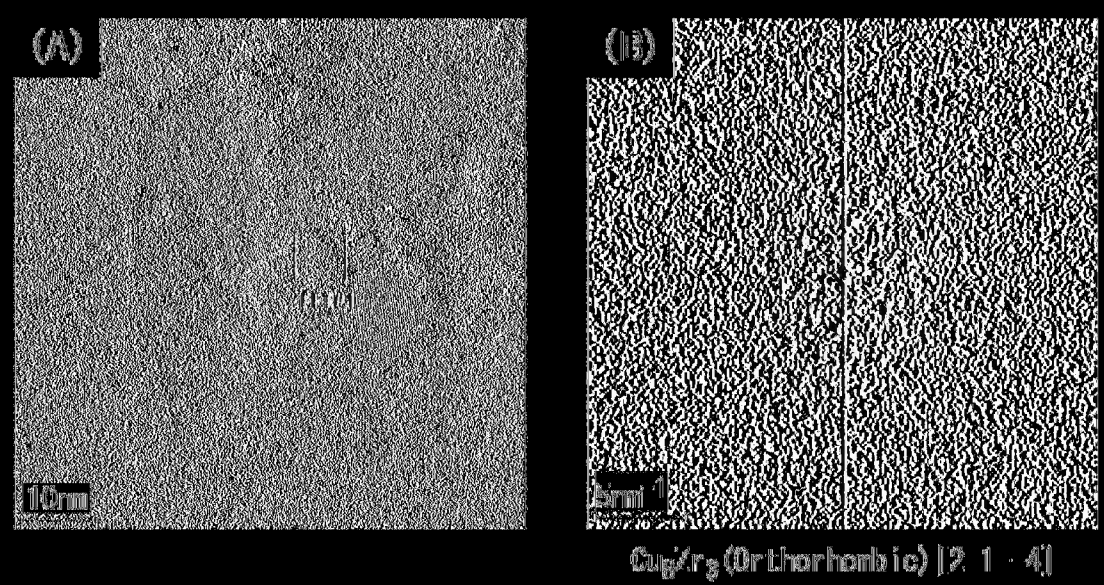
(圖 12)



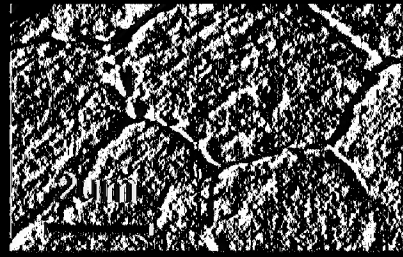
(圖 13)



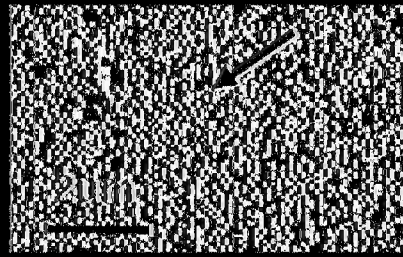
(圖 14)



(圖 15)



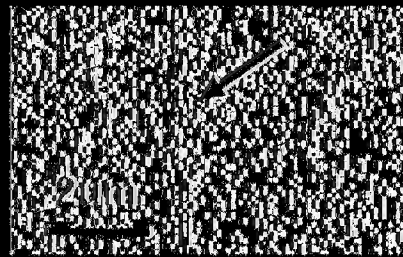
(圖 16A)



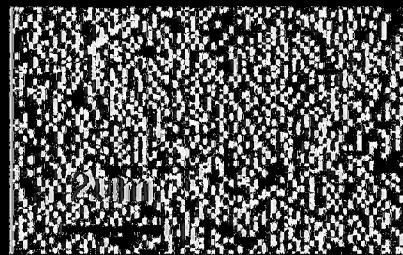
(圖 16B)



(圖 16C)



(圖 16D)



(圖 16E)



(圖 16)