

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7563652号
(P7563652)

(45)発行日 令和6年10月8日(2024.10.8)

(24)登録日 令和6年9月30日(2024.9.30)

(51)国際特許分類

F I

B 2 2 F	1/00 (2022.01)	B 2 2 F	1/00	L
C 2 2 C	9/06 (2006.01)	C 2 2 C	9/06	
B 2 2 F	1/052(2022.01)	B 2 2 F	1/052	
B 2 2 F	10/28 (2021.01)	B 2 2 F	10/28	
B 2 2 F	10/34 (2021.01)	B 2 2 F	10/34	

請求項の数 14 (全27頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-506145(P2024-506145)
 (86)(22)出願日 令和5年10月24日(2023.10.24)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2023/038407
 (87)国際公開番号 WO2024/090450
 (87)国際公開日 令和6年5月2日(2024.5.2)
 審査請求日 令和6年6月14日(2024.6.14)
 (31)優先権主張番号 特願2022-169922(P2022-169922)
 (32)優先日 令和4年10月24日(2022.10.24)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
 (74)代理人 100149548
 弁理士 松沼 泰史
 (74)代理人 100175802
 弁理士 寺本 光生
 (74)代理人 100142424
 弁理士 細川 文広
 (74)代理人 100140774
 弁理士 大浪 一徳
 (72)発明者 加藤 純
 埼玉県さいたま市大宮区北袋町一丁目6
 00番地 三菱マテリアル株式会社 イノ
 ベーションセンター内
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属AM用銅合金粉末および積層造形物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属AMに用いられる金属AM用銅合金粉末であって、
 合金元素としてCrとSiとNiを含有する銅合金からなり、Crの含有量が0.1質量%以上0.8質量%以下の範囲内、Siの含有量が0.4質量%以上0.8質量%以下の範囲内、Niの含有量が1.8質量%以上3.0質量%以下の範囲内、その他が銅及び不純物からなる組成とされており、

銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面の銅結晶粒界に、CrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物のいずれか一方又は両方が析出していることを特徴とする金属AM用銅合金粉末。

【請求項2】

前記合金元素以外の添加元素および不純物元素としてZr, Mg, Ti, Al, Zn, Ca, Sn, Pb, Fe, Mn, Te, Nb, P, Co, Sb, Bi, Ag, Ta, W及びMoの群から選択される少なくとも一種の元素を、総量で0.07mass%以下含んでいることを特徴とする請求項1に記載の金属AM用銅合金粉末。

【請求項3】

前記銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面の銅結晶粒の上に、前記CrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方又は両方が析出していることを特徴とする請求項1に記載の金属AM用銅合金粉末。

【請求項4】

前記銅合金粒子の表面に前記CrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方又は両方を含有する層が形成されていることを特徴とする請求項1に記載の金属AM用銅合金粉末。

【請求項5】

前記CrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方または両方を含有する層が酸素を含有することを特徴とする請求項4に記載の金属AM用銅合金粉末。

【請求項6】

前記銅合金粉末を構成する銅合金粒子の断面観察において、銅結晶粒界にCrSi系化合物、NiSi系化合物のいずれか一方または両方が分布していることを特徴とする請求項1に記載の金属AM用銅合金粉末。

10

【請求項7】

前記CrSi系化合物がCr₃Siを含有していることを特徴とする請求項3に記載の金属AM用銅合金粉末。

【請求項8】

前記NiSi系化合物がNi₅Si₂を含有していることを特徴とする請求項3に記載の金属AM用銅合金粉末。

【請求項9】

レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の50%累積粒子径D₅₀が5μm以上120μm以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項1に記載の金属AM用銅合金粉末。

20

【請求項10】

レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の10%累積粒子径D₁₀が1μm以上80μm以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項1に記載の金属AM用銅合金粉末。

【請求項11】

レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の90%累積粒子径D₉₀が10μm以上150μm以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項1に記載の金属AM用銅合金粉末。

【請求項12】

請求項1から請求項11のいずれか一項に記載の金属AM用銅合金粉末を準備する準備工程と、

30

前記金属AM用銅合金粉末を含む粉末床を形成する第1工程と前記粉末床において所定位置の前記金属AM用銅合金粉末を固化させて造形床を形成する第2工程とを順次繰り返して積層造形物を作製する造形工程と、

を備えることを特徴とする積層造形物の製造方法。

【請求項13】

前記造形工程後に300以上純銅の融点以下の温度範囲で熱処理する熱処理工程を備えていることを特徴とする請求項12に記載の積層造形物の製造方法。

【請求項14】

前記造形工程後に800以上純銅の融点以下の温度範囲で熱処理を行う第一熱処理工程と、前記第一熱処理後に300以上800未満の温度範囲で熱処理を行う第二熱処理工程と、を備えていることを特徴とする請求項12に記載の積層造形物の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属アディティブ・マニファクチャリング（金属AM）技術に最適な金属AM用銅合金粉末、および、積層造形物の製造方法に関する。

本願は、2022年10月24日に、日本に出願された特願2022-169922号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

近年、様々な立体形状を有する金属部品を製造する手法として、主に原料として粉を用いて金属3Dプリンターで製品を造形する金属AM技術が実用化されている。金属粉末を用いた主な金属AM技術としては、電子ビームやレーザー光を用いた粉末床溶融法（パウダー・ベッド・フュージョン：PBF）、バインダージェット法等が挙げられる。

ここで、銅合金は、導電性、熱伝導性、機械的特性、耐摩耗性、耐熱性など工業的な応用に適した多数の基本的性質を有しており、各種部材の素材として利用されている。そこで、近年、宇宙、電気部品応用など様々な分野において、銅合金粉末を用いた金属AMにより、様々な形状の部材を形成することが試行され、金属AMで製造された銅及び銅合金の部品のニーズが高まっている。

10

【 0 0 0 3 】

例えば、特許文献1には、CrとSiのいずれかを有する銅合金粉末を用いて、金属AMによる積層造形物を作成する技術が提案されている。

また、特許文献2においては、CrとZrを有する銅合金粉末を用いて、金属AMによる積層造形物を作成する技術が提案されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【文献】特開2016-211062号公報

【文献】特開2019-070169号公報

20

【 非特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【文献】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).

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

金属AMにより造形される金属構造体は、様々な用途に応じて何らかの構造部材として用いられることになるため、積層造形体の中にボイドが存在する場合や金属材料としての微細構造が不均一である場合には、熱機械的また電気的な信頼性の点で問題となる。

30

現在、金属AMで最も多く使用されている造形方式はレーザーPBFであり、銅及び銅合金においても、レーザーPBFによる造形が試みられてきている。

ところで、レーザー光や電子線を照射する方法で積層造形する際には、まず薄い粉末の層を形成し（粉末床）、続いてこの粉末床にレーザーや電子線を局所的に照射して材料を溶融凝固させる。しかし、銅及び銅合金においては、鉄、チタン、ニッケル系などの他の金属材料と比較して、銅そのものが可視、赤外域の光に対する反射率が高いことなどが原因となり、レーザーPBFの過程で銅合金粉末の溶融挙動が不安定となり、作製された積層造形体の内部にボイドが発生しやすく、レーザーPBFで製造した造形体の品質が安定しない、生産性が悪いなどの課題が山積しており、レーザーPBFにより製造された銅及び銅合金の生産性及び品質の改善が求められてきている。

40

【 0 0 0 7 】

現在、最も広く使用されている金属AM用原料の形態は粉末である。例えば、レーザーPBFを用いた金属AMにおいては、原料粉末を構成する粒子の表面層の電磁波とのカップリング・相互作用による粒子の電磁波の吸収特性が、原料粉末の溶融挙動に影響を及ぼし、部品の生産性や部品の欠陥密度を含む品質に大きく影響する。例えば、粉末床を用いる金属AMプロセスにおいては、一回の積層過程で形成される粉末床の厚みは例えば数10 μ m程度であり（非特許文献1）、収束した電磁波をこのような比較的薄い粉末床に照射することにより原料粉末を溶融させ、更に数多くの積層と溶融凝固を繰り返すことによ

50

り所望の造形構造を実現する。粉末床を用いるこのような積層造形の素過程に大きな影響を及ぼすのが固体の電磁波の吸収特性であり、例えば、固体の電磁波の吸収特性は材料組成により影響されるため、粉末の材料組成や微細構造の均一性を高めることは、積層造形物全体において安定した品質を実現することや高い生産性の実現において極めて重要となる。

【 0 0 0 8 】

ここで、銅及び銅合金における電磁波の吸収特性は、例えば、単純に銅以外の成分として、目的のレーザー波長の吸収率が高い物質を添加することで改善可能である。しかしながら、過去の多くの冶金研究が示すように、銅及び銅合金をある応用に供する場合、その応用に必要な特性は、銅に添加される元素の種類とその添加量が適切に選択されることにより初めて実現される。従って、銅や銅合金の金属 A M 造形体の生産性や品質改善のために、言い換えると、銅や銅合金の原料粉末のレーザー吸収の改善のために、最適化された組成の銅や銅合金にレーザー吸収率の高い各種異元素を添加したり、その添加量を増加させたりするなどの単純なアプローチは、各種応用に必要な銅合金の性能を悪化させる可能性がある。従って、各種応用に必要な銅合金の性能を十分に確保することが可能な材料組成を維持しながら、レーザー吸収特性が改善された金属 A M 用銅合金粉末を実現することが求められてきた。

10

【 0 0 0 9 】

粉末のレーザー吸収特性の改善のための一つの重要なアプローチは、粉末を構成する各粒子表面の表面改質により各粒子のレーザー吸収能を改善することである。この表面改質のためには、所望の銅合金組成を有する粉末の各粒子の表面に、金属 A M で使用するレーザー波長に対し高い吸収率を示す物質のコーティングを施すことが考えられる。このような粒子表面のコーティングのアプローチとして、所望のコーティング材料を湿式や気相プロセスを用いて粒子表面に形成することがあり得る。しかしながら、このようなコーティングプロセスでは、各粒子でのコーティング層の厚みの制御だけではなく、粉末全体でのコーティング厚みやコーティング材料の均質性の再現性の問題が付きまとい、結果として造形体の生産性や品質において数々の課題が発生することになる。

20

【 0 0 1 0 】

また、銅合金においては、過去の様々な研究開発の結果、高い導電性を維持しながら高い機械強度を実現した材料や、耐熱性に優れる材料などが既に開発されており、金属 A M においても、既存のこのような高性能銅合金材料を用いて所望の形状を有する金属 A M 部品を実現したい社会的要請がある。

30

しかし、コーティングにより形成した材料中の成分量を制御しながら、最終造形物の銅合金の材料組成を制御することは、大きな製造工程の負荷となるだけでなく、組成ばらつきや微細構造のばらつきに起因する造形部品の性能の悪化、部品の量産性の悪化、また部品の品質の維持の面など、多数の大きな問題を抱える懸念があった。

【 0 0 1 1 】

また、金属 A M 造形体の構造欠陥の原因となる一つの因子として、ガスなどの巻き込みに起因するボイドの発生がある。従来の銅合金粉末を用いて P B F 法で積層造形した場合、粉末熔融時に、銅合金粉末に内包される不純物が原因となりガスが発生し、熔融した銅合金や凝固した銅合金がガス成分をトラップし、作製された積層造形物の内部にボイドが生じることがあり、安定して高品質な積層造形物を作製することができないおそれがあった。

40

【 0 0 1 2 】

また、原料の粉末床にレーザー光や電子線を照射して積層造形する場合、レーザー光などが照射される各場所の粉末粒子の組成再現性を含む原料粉末に関わる微細構造の再現性が欠如している場合、粉末の熔融挙動が不均一となり、その結果、造形体内部にボイドなどの構造欠陥の発生を誘発したり、造形体の金属組成の不均一性による機械特性の悪化を生じさせたりするおそれがあった。

【 0 0 1 3 】

50

また、このような原料粉末の微細構造の再現性は、粉末の材料組成の再現性を含み、バインダジェット法など他の金属AMの工法においても同様な問題となっていた。銅合金の金属AMにおいては、このような各種の原料の課題のため生産性の改善が大きな課題であった。

【0014】

この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ポイド等の構造欠陥が少ない高品質な積層造形物を安定して製造可能な金属AM用銅合金粉末、および、積層造形物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らが、以上のような観点から、実応用に必要な銅合金組成を有しながらも、金属AMプロセスを用いて高性能で高品質な銅合金部品を高い生産性で実現するための銅合金粉末を製造するための研究開発を行った。その結果、高純度の銅合金を原料として用いて粉末化処理を行った場合、銅合金粉末全体としては不純物が少なくかつ均一な組成を維持しながら、銅合金粉末中の個別の粒子表面に着目すると、レーザーが照射されることになる銅合金粒子表面に薄層が形成されていることが見いだされた。更に、この銅合金粒子表面に形成された薄層においては、バルクの銅合金粒子内部と比較し、銅よりも高いレーザー吸収を示す粉末構成元素が高頻度で存在するという特徴ある構造が、粉末への個別のコーティングプロセスや付加的なプロセスを経ることなく、銅合金原料からの直接的な粉末化プロセスにおいて自発的に生成することが見出された。このような銅合金粒子表面の構造的特徴に加えて、高純度の銅合金原料に由来した銅合金粉末であることにより、ガス成分につながる不純物が少ないことで熔融時のガス発生を抑制することにより、高い熱的、電気的、機械的特性を有しながら、緻密な銅合金造形体を実現し、更にこのような高い性能を示す銅合金造形体の高い生産性と高い品質を実現することが可能な金属AM用銅合金粉末が製造できることを見出した。

【0016】

具体的には、不純物量を十分に低減したCr、Ni、Siを含有する銅合金鋳塊を原料として用いて銅合金粉末を製造した場合、粉末を構成する銅合金粒子の銅結晶粒界に均一にCrSi系化合物が析出することが分かった。そして、本粉末を用いて積層造形した場合には、ポイド等の構造欠陥の発生を削減可能であるとの知見を得た。

【0017】

本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の態様1の金属AM用銅合金粉末は、金属AMに用いられる金属AM用銅合金粉末であって、合金元素としてCrとSiとNiを含有する銅合金からなり、Crの含有量が0.1質量%以上0.8質量%以下の範囲内、Siの含有量が0.4質量%以上0.8質量%以下の範囲内、Niの含有量が1.8質量%以上3.0質量%以下の範囲内、その他が銅及び不純物からなる組成とされており、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面の銅結晶粒界に、CrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物のいずれか一方又は両方が析出していることを特徴としている。

前記合金元素以外の添加元素および不純物元素としてZr、Mg、Ti、Al、Zn、Ca、Sn、Pb、Fe、Mn、Te、Nb、P、Co、Sb、Bi、Ag、Ta、W及びMoの群から選択される少なくとも一種の元素を、総量で0.07mass%以下含んでもよい。

【0018】

本発明の態様1の金属AM用銅合金粉末によれば、CrとSiとNiを含有する銅合金からなり、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面の銅結晶粒界に、CrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物のいずれか一方又は両方が析出していることにより、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ポイド等の構造欠陥が少ない高品質な積層造形物を安定して製造することが可能となる。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明の態様2は、態様1の金属AM用銅合金粉末において、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面の銅結晶粒の上に、前記CrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方又は両方が析出していることが好ましい。

本発明の態様2の金属AM用銅合金粉末によれば、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面の銅結晶粒の上にも、前記CrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方又は両方が析出しているため、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性がさらに高く、ポイド等の構造欠陥が少ない高品質な積層造形物をさらに安定して製造することが可能となる。

【0020】

本発明の態様3は、態様1または態様2の金属AM用銅合金粉末において、銅合金粉末の粒子表面に前記CrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方又は両方を含有する層が形成されていることが好ましい。

本発明の態様3の金属AM用銅合金粉末によれば、銅合金粉末の粒子表面に前記CrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方又は両方を含有する層が形成されていることから、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ポイド等の構造欠陥が少なくさらに高品質な積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【0021】

本発明の態様4は、態様3の金属AM用銅合金粉末において、銅合金粉末の粒子表面に形成された前記CrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方又は両方を含有する層が酸素を含有することが好ましい。

本発明の態様4の金属AM用銅合金粉末によれば、粒子表面に前記CrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方又は両方を含有する層が酸素を含有することから、粉末の変質を抑制することができ、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ポイド等の構造欠陥が少なくさらに高品質な積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【0022】

本発明の態様5は、態様1から態様4のいずれか一つの金属AM用銅合金粉末において、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の断面観察において、銅結晶粒界にCrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方又は両方が分布していることが好ましい。

本発明の態様5の金属AM用銅合金粉末によれば、銅合金粉末を構成する粒子の断面観察において、銅結晶粒界にCrSi系化合物、前記NiSi系化合物のいずれか一方又は両方が分布しているため、導電性、熱伝導性、強度に優れた積層造形物を製造することが可能となる。

【0023】

本発明の態様6は、態様1から態様5のいずれか一つの金属AM用銅合金粉末において、前記銅合金は、Crを0.1質量%以上0.8質量%以下の範囲内、Siを0.4質量%以上0.8質量%以下の範囲内、Niを1.8質量%以上3.0質量%以下の範囲内で含み、その他が銅及び不純物からなる組成とされていることが好ましい。

本発明の態様6の金属AM用銅合金粉末によれば、金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金が上述の組成とされているため、金属AM用銅合金粉末を用いて作製された積層造形物に対して適切な熱処理を施すことにより、化合物を析出させることができ、導電性、熱伝導性、強度に優れた積層造形物を製造することが可能となる。

【0024】

本発明の態様7は、態様2から態様6のいずれか一つの金属AM用銅合金粉末において、前記CrSi系化合物がCr₃Siを含有していることが好ましい。

本発明の態様7の金属AM用銅合金粉末によれば、前記CrSi系化合物がCr₃Siを含有しているため、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ポイド等の構造欠陥が少なくさらに高品質な積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【0025】

10

20

30

40

50

本発明の態様 8 は、態様 2 から態様 7 のいずれか一つの金属 AM 用銅合金粉末において、前記 Ni Si 系化合物が Ni₅Si₂ を含有していることが好ましい。

本発明の態様 8 の金属 AM 用銅合金粉末によれば、前記 Ni Si 系化合物が Ni₅Si₂ を含有しているため、金属 AM により作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ポイド等の構造欠陥が少なくさらに高品質な積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【0026】

本発明の態様 9 は、態様 1 から態様 8 のいずれか一つの金属 AM 用銅合金粉末において、レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の 50% 累積粒子径 D₅₀ が 5 μm 以上 120 μm 以下の範囲内とされていることが好ましい。

本発明の態様 9 の金属 AM 用銅合金粉末によれば、レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の 50% 累積粒子径 D₅₀ が 5 μm 以上 120 μm 以下の範囲内とされているので、金属 AM に適した粒度分布を有しており、積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【0027】

本発明の態様 10 は、態様 1 から態様 9 のいずれか一つの金属 AM 用銅合金粉末において、レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の 10% 累積粒子径 D₁₀ が 1 μm 以上 80 μm 以下の範囲内とされていることが好ましい。

本発明の態様 10 の金属 AM 用銅合金粉末によれば、レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の 10% 累積粒子径 D₁₀ が 1 μm 以上 80 μm 以下の範囲内とされているので、金属 AM に適した粒度分布を有しており、積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【0028】

本発明の態様 11 は、態様 1 から態様 10 のいずれか一つの金属 AM 用銅合金粉末において、レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の 90% 累積粒子径 D₉₀ が 10 μm 以上 150 μm 以下の範囲内とされていることが好ましい。

本発明の態様 11 の金属 AM 用銅合金粉末によれば、レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の 90% 累積粒子径 D₉₀ が 10 μm 以上 150 μm 以下の範囲内とされているので、金属 AM に適した粒度分布を有しており、積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【0029】

本発明の態様 12 の積層造形物の製造方法は、態様 1 から態様 11 のいずれか一つの金属 AM 用銅合金粉末を準備する準備工程と、前記金属 AM 用銅合金粉末を含む粉末床を形成する第 1 工程と、前記粉末床において所定位置の前記金属 AM 用銅合金粉末を溶融凝固させて造形物を形成する第 2 工程とを順次繰り返して積層造形物を作製する造形工程と、を備えることを特徴としている。

【0030】

本発明の態様 12 の積層造形物の製造方法によれば、態様 1 から態様 11 のいずれか一つの金属 AM 用銅合金粉末を用いているので、金属 AM により作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ポイド等の構造欠陥が少ない高品質な積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【0031】

本発明の態様 13 は、態様 12 の積層造形物の製造方法において、前記造形工程後に 300 以上純銅の融点以下の温度範囲で熱処理する熱処理工程を備えていることが好ましい。

作製した積層造形物の応用に応じた適切な熱処理を施すことにより、造形された銅合金の微細構造を制御することが可能となり、所望の機械特性や導電特性を実現することが可能となる。本発明の態様 13 の積層造形物の製造方法の温度範囲で熱処理することで、適切に微細構造が制御された銅合金の造形体が実現される。

【0032】

本発明の態様 14 は、態様 12 の積層造形物の製造方法において、前記造形工程後に 8

10

20

30

40

50

00 以上純銅の融点以下の温度範囲で熱処理を行う第一熱処理工程と、前記第一熱処理後に300 以上800 未満の温度範囲で熱処理を行う第二熱処理工程と、を備えていることが好ましい。

このような温度条件による二段階熱処理を行うことによっても所望の微細構造を有する銅合金が実現可能である。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ボイド等の構造欠陥が少ない高品質な積層造形物を安定して製造可能な金属AM用銅合金粉末、および、積層造形物の製造方法を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の概略説明図である。

【図2A】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子最表面から15分エッチング後の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、二次電子像である。

【図2B】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子最表面から15分エッチング後の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、Crマッピング像である。

20

【図2C】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子最表面から15分エッチング後の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、Siマッピング像である。

【図2D】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子最表面から15分エッチング後の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、Niマッピング像である。

【図2E】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子最表面から15分エッチング後の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、元素マッピング合成像である。

【図3A】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、エッチング前の粒子最表面の二次電子像である。

30

【図3B】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、エッチング前の粒子最表面のCrマッピング像である。矢印は銅結晶粒子上のCr系析出物の存在を示す。

【図3C】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、粒子最表面から5分間エッチング後の粒子表面のCrマッピング像である。矢印は銅結晶粒子上のCr系析出物の存在を示す。

【図3D】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、粒子最表面から15分間エッチング後の粒子表面のCrマッピング像である。矢印は銅結晶粒子上のCr系析出物の存在を示す。

40

【図3E】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、粒子最表面から30分間エッチング後の粒子表面のCrマッピング像である。

【図3F】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、粒子最表面から50分間エッチング後の粒子表面のCrマッピング像である。

【図4】本実施形態である金属AM用銅合金粉末の粒子表面のオージェ電子分光分析による酸素、銅、クロム、シリコンの強度デプスプロファイルの一例である。

【図5A】本実施形態である金属AM用銅合金粉末の粒子断面に対するオージェ電子分光分析結果であり、二次電子像である。

50

【図5B】本実施形態である金属AM用銅合金粉末の粒子断面に対するオージェ電子分光分析結果であり、Crの元素マッピング像である。

【図5C】本実施形態である金属AM用銅合金粉末の粒子断面に対するオージェ電子分光分析結果であり、Niの元素マッピング像(矢印はNi位置を示す。)である。

【図5D】本実施形態である金属AM用銅合金粉末の粒子断面に対するオージェ電子分光分析結果であり、Siの元素マッピング像である。

【図6】本実施形態である金属AM用銅合金粉末の製造方法のフロー図である。

【図7】本実施形態である金属AM用銅合金粉末を製造する際に用いられる連続鑄造装置の概略説明図である。

【図8】本実施形態である積層造形物の製造方法のフロー図である。

10

【図9】実施形態である金属AM用銅合金粉末を製造する際に用いられる他の連続鑄造装置の概略説明図である。

【図10】本実施形態である金属AM用銅合金粉末の粒子表面の高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM)による分析結果の一例であって、(A)はHAADF像、(B)はCuマッピング、(C)はSiマッピング、(D)はCrマッピングを示す。

【図11】本実施形態である金属AM用銅合金粉末の粒子表面の透過型電子顕微鏡による電子回折分析の結果であり、(A)は明視野像、(B)はCu部の電子回折パターン(Cu[1-10])、(C)はCrSi系析出物由来のCrSi系化合物の電子回折パターン(Cr₃Si[01-2])を示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下に、添付した図面を参照して、本発明の一実施形態である金属AM用銅合金粉末について説明する。

本実施形態である金属AM用銅合金粉末は、金属AMに用いられる銅合金粉末である。なお、本実施形態である金属AM用銅合金粉末においては、レーザーを用いたPBF法に特に適したものとされている。

【0036】

本実施形態である金属AM用銅合金粉末においては、CrとSiとNiを含有する銅合金で構成されている粒子の集合体であり、金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面の銅結晶粒界に、CrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物のいずれか一方又は両方が析出している。

30

なお、本実施形態である金属AM用銅合金粉末においては、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面の銅結晶粒の上にも、CrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物のいずれか一方又は両方が析出していることが好ましい。

ここで、本実施形態においては、金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子の表面(粒子表面)(或いは表層)は、粒子の最表面から深さ100nmまでの領域を指す。

【0037】

また、本実施形態である金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子50においては、粒子表面にCrSi系化合物、NiSi系化合物のいずれか一方又は両方を含有するCrSiNi含有層52が形成されている。

40

すなわち、本実施形態である金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子50においては、図1に示すように、Cr、Ni、Siを含有する銅合金からなる粒子本体51と、この粒子本体51の外周面(或いは表層)にCrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物のいずれか一方又は両方を含有するCrSiNi含有層52とを備えたものとされていることが好ましい。

【0038】

CrSiNi含有層52に含有されるCrSi系化合物としては具体的にはCr₃Siなどが挙げられる。また、CrSiNi含有層52に含有されるNiSi系化合物として

50

は、具体的にはNi₅Si₂などが挙げられる。このように、CrSiNi含有層52はCr₃SiとNi₅Si₂とのいずれか一方又は両方を含有できる。

【0039】

CrSiNi含有層52は、CrSi系化合物及びNiSi系化合物以外に、CrとSiとNiを含有する銅合金及び該銅合金の酸化物を含有してよい。また、酸化物としてCr、Si、又はNiの酸化物を含有していてもよい。酸化物は、金属AM用銅合金粉末が酸素含有雰囲気や水分含有雰囲気などに曝された際に形成されることがある。

【0040】

また、金属AM用銅合金粉末の粒子表面のCrSiNi含有層52の厚みは、1nm以上100nm以下となっていることが好ましい。

より詳しくは、CrSiNi含有層52の厚みは、1nm以上が好ましく、5nm以上であってもよく、10nm以上であってもよく、20nm以上であってもよく、30nm以上であってもよく、50nm以上であってもよい。また、CrSiNi含有層52の厚みは、100nm以下であることが好ましく、95nm以下であってもよく、90nm以下であってもよく、80nm以下であってもよく、70nm以下であってもよい。

【0041】

CrSiNi含有層52とは、粒子本体51の外周面（或いは表層）に配置されている層であって、CrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物のいずれか一方又は両方を含有する層であることが好ましい。CrSiNi含有層52において、CrSi系化合物及び/又はNiSi系化合物は、ドット状の析出物としてCrSiNi含有層52内に一様に又は不均一に分散して含有されている状態であってもよい。CrSiNi含有層52において、CrSi系化合物及び/又はNiSi系化合物が凝集した複数の不定形のアイランド形状（不定形の凝集体）をなす析出物としてCrSiNi含有層52内に一様に又は不均一に分散して含有されている状態であってもよい。

また、CrSi系化合物及び/又はNiSi系化合物は、粒子本体51の表面の銅結晶粒界に沿って析出していてもよい。

【0042】

CrSiNi含有層52において、CrSi系化合物及び/又はNiSi系化合物が粒子本体51の外周面（或いは表層）を連続的に被覆するように析出している状態であってもよい。このとき、粒子本体51の外周面全面がCrSi系化合物及び/又はNiSi系化合物で被覆されていても、外周面（或いは表層）の一部（例えば、外周面の50%以上）を連続的に被覆していてもよい。なお、粒子本体51の外周面（或いは表層）の一部（例えば、外周面の50%以上）を不連続的（或いはアイランド状）に被覆していてもよい。

【0043】

CrSiNi含有層52の厚みは、SiO₂からなる粒子表面をイオンエッチング法で、エッチングレート1.08nm/分でエッチングを行う条件を基準の条件とし、この基準のエッチング条件で、金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子50の表面をエッチングして、金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子50の表面を、アルバック・ファイ株式会社製走査型オージェ電子分光分析装置PHI700xiを用いたオージェ電子分光法によって分析し、CrSi系化合物を示すCrマッピング像、NiSi系化合物を示すSiマッピング像を得て、クロム（Cr）及び/又はシリコン（Si）の強度デプスプロファイル（図4に示す、強度 - エッチング時間の関係を示すグラフ）を得て、クロム（Cr）及び/又はシリコン（Si）の強度（cps）が、それぞれ、減少しなくなるまで又は所定の値以下となる時間から算出できる。

すなわち、クロム（Cr）及びシリコン（Si）の強度（cps）が減少しなくなるまで又はそれぞれ所定の値以下となる時間（分）×基準の条件のエッチングレート1.08nm/分 = CrSiNi含有層52の厚み、として算出できる。

【0044】

一例として、図2A～図2Eに示すように、本実施形態である金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子50の粒子本体51は、多結晶体とされており、粒子本体51の表面には、C

10

20

30

40

50

r および Si を含む Cr Si 系化合物、Ni および Si を含む Ni Si 系化合物のいずれか一方又は両方が分散していることが確認される。なお、Cr および Si を含む Cr Si 系化合物、Ni および Si を含む Ni Si 系化合物のいずれか一方又は両方は、銅結晶粒界および銅結晶粒上（銅結晶粒表面）の両方に分散している。

【0045】

このとき、本実施形態においては、Cr Si Ni 含有層 52 に存在する Cr 系析出物由来の Cr Si 系化合物及び / 又は Ni 系析出物由来の Ni Si 系化合物の粒子表面に沿った直径又は長径が 1 nm 以上 1000 nm 以下の範囲内とされていることが好ましい。

Cr Si 系化合物及び / 又は Ni Si 系化合物の粒子表面に沿った直径又は長径の上限値は、800 nm 以下であってもよく、500 nm 以下であってもよく、300 nm 以下であってもよく、100 nm 以下であってもよく、80 nm 以下であってもよい。また、Cr Si 系化合物及び / 又は Ni Si 系化合物の粒子表面に沿った直径又は長径の下限値は、5 nm 以上であってもよく、10 nm 以上であってもよく、上限値は 90 nm 以下であってもよく、80 nm 以下であってもよい。

10

【0046】

また、図 2A ~ 図 2E 及び図 11 に示すように、本実施形態である金属 AM 用銅合金粉末の銅合金粒子 50 の粒子本体 51 は、多結晶体とされており、粒子本体 51 の表面には、Cr および Si を含む Cr₃Si が形成されていることが確認される。

なお、本実施形態においては、Cr Si Ni 含有層 52 に存在する Cr 系析出物由来の Cr₃Si の粒子表面に沿った直径又は長径が 1 nm 以上 1000 nm 以下の範囲内とされていることが好ましい。

20

Cr 系析出物由来の Cr₃Si の粒子表面に沿った直径又は長径の上限値は、800 nm 以下であってもよく、500 nm 以下であってもよく、300 nm 以下であってもよく、100 nm 以下であってもよく、80 nm 以下であってもよい。また、Cr 系析出物由来の Cr₃Si の粒子表面に沿った直径又は長径の下限値は、5 nm 以上であってもよく、10 nm 以上であってもよく、上限値は 90 nm 以下であってもよく、80 nm 以下であってもよい。

【0047】

詳しくは、Cr Si 系化合物及び / 又は Ni Si 系化合物の粒子表面に沿った直径又は長径は、Cr Si 系化合物及び / 又は Ni Si 系化合物が粒子本体 51 の外周面にドット形状又は不定形のアイランド形状（島形状）で分散している場合の、粒子本体 51 の外周面に沿った、各 Cr Si 系化合物及び / 又は各 Ni Si 系化合物の析出物の凝集体それぞれの直径又は長径であり、粒子本体 51 の外周面をアルバック・ファイ株式会社製走査型オージェ電子分光分析装置 PHI 700xi を用いたオージェ電子分光法で分析した画像から測定できる。

30

【0048】

また、本実施形態である金属 AM 用銅合金粉末の銅合金粒子 50 の粒子本体 51 の表面に、Cr Si 系化合物及び / 又は Ni Si 系化合物由来の析出物が分散している場合、Cr Si Ni 含有層 52 における Cr Si 系化合物及び / 又は各 Ni Si 系化合物由来の析出物の密度は、Cr Si Ni 含有層 52 の最表面の何れかにおいて、面積率が 15% 以上である箇所が観察でき、面積率が 20% 以上である箇所が観察できるとよい。

40

【0049】

Cr Si Ni 含有層 52 における Cr Si 系化合物及び / 又は各 Ni Si 系化合物由来の析出物の密度は、Cr Si Ni 含有層 52 の最表面を、アルバック・ファイ株式会社製走査型オージェ電子分光分析装置 PHI 700xi を用いたオージェ電子分光法で分析した画像を用いて、1 μm² あたりの Cr Si 系化合物及び / 又は各 Ni Si 系化合物の析出物のサイズ及び個数から、Cr Si 系化合物及び / 又は各 Ni Si 系化合物の面積占有率を算出して得ることが出来る。

【0050】

Cr Si Ni 含有層 52 における Cr Si 系化合物及び / 又は各 Ni Si 系化合物由来

50

の析出物が粒子本体 5 1 の表面の銅結晶粒界に沿って析出している場合、また、粒子本体 5 1 の表面をオージェ電子分光法を用いて観察する場合、銅結晶粒界は線として捉えることが出来る。この際、CrSi系化合物及び/又は各NiSi系化合物由来の析出物の銅結晶粒界単位長さあたりの密度(線密度)を求めることが出来る。

CrSiNi含有層 5 2 の最表面を、アルバック・ファイ株式会社製走査型オージェ電子分光分析装置 PHI 700xi を用いたオージェ電子分光法で分析した画像の銅結晶粒界を観察し、粒界長さ 1 μm あたりを CrSi系化合物及び/又は各NiSi系化合物の析出物が占める割合から、粒界長さ 1 μm あたり線密度を求めてもよい。この場合、線密度が 30% 以上である箇所を観察できるとよい。

【0051】

また、本実施形態である金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子 5 0 においては、金属AM用銅合金粉末の粒子表面のCrSiNi含有層 5 2 が酸素を含有していることが好ましい。

すなわち、本実施形態である金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子 5 0 においては、図 1 に示すように、CrとSiとNiを含有する銅合金からなる粒子本体 5 1 と、粒子本体 5 1 の外周面に形成されたCrSiNi含有層 5 2 からなり、CrSiNi含有層 5 2 が酸素を含有することが好ましい。

【0052】

また、本実施形態である金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子 5 0 を構成する銅合金は、合金元素として、Crを0.1質量%以上0.8質量%以下の範囲内、Siを0.4質量%以上0.8質量%以下の範囲内、Niを1.8質量%以上3.0質量%以下の範囲内で含み、その他が銅及び不純物からなる組成とされていることが好ましい。すなわち、本実施形態である金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子 5 0 を構成する銅合金は、C18000に相当する組成とされている。

本実施形態において、合金元素とは、Cr、Si、及びNiをいう。また、ここで不純物とは、後述する不純物元素とO、H、S、及びNを含む成分である。

なお、金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子 5 0 を構成する銅合金の組成において、数字の精度の誤差は±10%である(O、H、S、及びNを除く。)。

【0053】

なお、Crの含有量の下限は0.2質量%以上であることがさらに好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましい。Crの含有量の上限は0.8質量%以下であることがさらに好ましく、0.7質量%以下であることがより好ましい。

Siの含有量の下限は0.45質量%以上であることがさらに好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。Siの含有量の上限は0.7質量%以下であることがさらに好ましく、0.6質量%以下であることがより好ましい。

Niの含有量の下限は1.9質量%以上であることがさらに好ましく、2.0質量%以上であることがより好ましい。Niの含有量の上限は2.9質量%以下であることがさらに好ましく、2.8質量%以下であることがより好ましい。

【0054】

また、金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子 5 0 を構成する銅合金は、合金元素以外の添加元素および不純物元素(O、H、S、及びNを除く)を含んでいてもよい。

本実施形態において添加元素とは、本実施形態の金属AM用銅合金粉末に意図的に添加される元素である。一方、不純物元素(O、H、S、及びNを除く)とは、本実施形態の金属AM用銅合金粉末に意図せずに混入するものであり、製造工程中のコンタミネーションや原料に微量に含有される不純物に由来する。不純物元素は不可避不純物であってもよい。

金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子 5 0 を構成するC18000に相当する合金において、合金元素以外の添加元素および不純物元素(O、H、S、及びNを除く)としては、例えば、Zr、Mg、Ti、Al、Zn、Ca、Sn、Pb、Fe、Mn、Te、Nb、P、Co、Sb、Bi、Ag、Ta、W、Mo等を挙げることができる。ここで、合金元素以外の添加元素および不純物元素(O、H、S、及びNを除く)は、Zr、Mg、Ti

10

20

30

40

50

、Al、Zn、Ca、Sn、Pb、Fe、Mn、Te、Nb、P、Co、Sb、Bi、Ag、Ta、W、及びMo等の群から選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。

金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子50を構成するC18000に相当する合金において、合金元素以外の添加元素および不純物元素(O、H、S、及びNを除く)は、総量で0.07mass%以下であってもよく、0.06mass%以下であってもよく、0.05mass%以下であってもよく、0.04mass%以下とすることが好ましく、0.03mass%以下とすることがさらに好ましく、0.02mass%以下とすることがより好ましく、さらには0.01mass%以下とすることが好ましい。

また、金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子50を構成するC18000に相当する合金において、合金元素以外の添加元素および不純物元素(O、H、S、及びNを除く)のそれぞれの含有量の上限は、30massppm以下とすることが好ましく、20massppm以下とすることがさらに好ましく、15massppm以下とすることがより好ましい。

10

【0055】

本実施形態である金属AM用銅合金粉末においては、レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の50%累積粒子径D50が5μm以上120μm以下の範囲内、10%累積粒子径D10が1μm以上80μm以下の範囲内、90%累積粒子径D90が10μm以上150μm以下の範囲内とされていることが好ましい。

【0056】

なお、50%累積粒子径D50の下限は10μm以上であることがさらに好ましく、15μm以上であることがより好ましい。50%累積粒子径D50の上限は100μm以下であることがさらに好ましく、90μm以下であることがより好ましい。

20

また、10%累積粒子径D10の下限は5μm以上であることがさらに好ましく、10μm以上であることがより好ましい。10%累積粒子径D10の上限は70μm以下であることがさらに好ましく、60μm以下であることがより好ましい。

さらに、90%累積粒子径D90の下限は20μm以上であることがさらに好ましく、30μm以上であることがより好ましい。90%累積粒子径D90の上限は140μm以下であることがさらに好ましく、120μm以下であることがより好ましい。

【0057】

本実施形態である金属AM用銅合金粉末の製造方法の一例について、図6のフロー図を用いて説明する。なお、本実施形態では、レーザーPBF法に適した銅合金粉末を製造するものである。

30

本実施形態である金属AM用銅合金粉末の製造方法は、銅合金鋳塊を得る溶解・鋳造工程S01と、得られた銅合金鋳塊を線棒材に加工して銅合金原料とする銅合金原料作製工程S02と、銅合金原料を粉末に加工する粉末加工工程S03と、を備えている。

【0058】

(溶解・鋳造工程S01)

まず、所定組成の銅合金鋳塊を製造する。ここで、本実施形態においては、図7に示す連続鋳造装置10を用いて銅合金鋳塊1を製造する。

この連続鋳造装置10は、溶解炉11と、溶解炉11の下流に配置されたタンディッシュ12と、溶解炉11とタンディッシュ12とをつなぐ連結樋13と、タンディッシュ12において合金元素を添加する添加部14と、タンディッシュ12の下流側に配設された連続鋳造用鋳型15と、タンディッシュ12から連続鋳造用鋳型15へと銅合金溶湯を注入する注湯ノズル16と、を備えている。

40

【0059】

溶解炉11においては、非酸化性雰囲気(不活性ガス雰囲気または還元性雰囲気)で、銅原料を溶解して銅溶湯3を得る。

ここで、溶解炉11において溶解する銅原料は、銅の純度が99.99mass%以上の高純度銅(例、高純度の電気銅や無酸素銅)とされている。なお、溶解する銅原料は、4N(99.99mass%)以上の高純度銅であるが、5N(99.999mass%)

50

) 以上の高純度銅であることがより好ましく、6 N (9 9 . 9 9 9 9 m a s s %) 以上の高純度銅であることがさらに好ましい。また、得られる銅溶湯 3 は無酸素銅溶湯であることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

連結樋 1 3 においては、得られた銅溶湯 3 を、非酸化性雰囲気（不活性ガス雰囲気または還元性雰囲気）を維持した状態で、タンディッシュ 1 2 に供給する。

また、タンディッシュ 1 2 内においては、非酸化性雰囲気（不活性ガス雰囲気または還元性雰囲気）にて、銅溶湯 3 を保持する。

なお、溶解炉 1 1、連結樋 1 3、タンディッシュ 1 2 が、非酸化性雰囲気（不活性ガス雰囲気または還元性雰囲気）とされていることから、銅溶湯 3 中のガス成分（O, H）が低減されることになる。

10

【 0 0 6 1 】

そして、タンディッシュ 1 2 においては、保持した銅溶湯 3 に対して添加部 1 4 を用いて合金元素（Cr、Si、及びNi等）を適宜添加する。また、ここで添加元素を適宜添加してもよい。

ガス成分（O, H）が十分低減された銅溶湯 3 に対して合金元素を添加することにより、合金元素の添加歩留が良いので、合金元素の使用量を低減でき、銅合金の製造コストを低減することができる。

また、タンディッシュ 1 2 内を流動している銅溶湯 3 に対して合金元素を添加することにより、合金元素を均一に溶解して、成分値が安定した銅合金溶湯を連続的に製造することができる。

20

【 0 0 6 2 】

得られた銅合金溶湯を、注湯ノズル 1 6 を介して連続鑄造鑄型 1 5 に注入し、銅合金鑄塊 1 を連続的に製造する。

なお、本実施形態では、断面円形の銅合金鑄塊を製造するものとしている。

【 0 0 6 3 】

ここで、本実施形態では、得られた銅合金鑄塊 1 においては、O濃度が 1 0 m a s s p p m 以下、H濃度が 5 m a s s p p m 以下とされている。

なお、得られた銅合金鑄塊 1 においては、S濃度が 1 5 m a s s p p m 以下とされていることが好ましい。

30

さらに、得られた銅合金鑄塊 1 においては、Cu以外の不純物元素の含有量は合計で 0 . 0 4 m a s s % 以下であることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

（銅合金原料作製工程 S 0 2）

次に、溶解・鑄造工程 S 0 1 で得られた銅合金鑄塊を線棒材に加工して、銅合金原料を製造する。銅合金原料作製工程 S 0 2 においては、押出工程と、引抜工程と、切断工程と、を備えている。

この銅合金原料作製工程 S 0 2 においては、まず、断面円形の銅合金鑄塊を加熱し、熱間押出加工によって、所定の直径の棒材とする（押出工程）。

なお、本実施形態においては、熱間押出加工時の加熱温度を 7 0 0 以上 1 0 0 0 以下の範囲内とすることが好ましい。

40

【 0 0 6 5 】

次に、得られた棒材に対して引抜加工を行って、所定の直径の線材とする（引抜工程）。なお、引抜加工の温度には特に制限はないが、冷間または温間圧延となる - 2 0 0 から 2 0 0 の範囲内とすることが好ましく、特に常温が好ましい。

【 0 0 6 6 】

そして、得られた線材を所定の長さに切断し、銅合金原料とする（切断工程）。

ここで、得られた銅合金原料におけるO濃度が 1 0 m a s s p p m 以下、H濃度が 5 m a s s p p m 以下であることが好ましい。

また、得られた銅合金原料におけるS濃度が 1 5 m a s s p p m 以下であることが好ま

50

しい。

さらに、得られた銅合金原料におけるCuと合金元素以外の不純物元素(O, H, 及びSを除く)の含有量は合計で0.04mass%以下であることが好ましい。

【0067】

(粉末加工工程S03)

次に、銅合金原料作製工程S02で得られた銅合金原料を用いて、アトマイズ処理することにより、金属AM用銅合金粉末を製造する。

この粉末加工工程S03においては、溶解工程と、アトマイズ処理工程と、分級工程と、を備えている。

この溶解工程では、銅合金原料を加熱して溶解して合金溶湯を得る。ここで、本実施形態では、溶解時の雰囲気は非酸化雰囲気とすることが好ましい。

アトマイズ処理工程では、例えばガスアトマイズ法によって粉末を得る。すなわち、溶解工程で得られた合金溶湯を、高圧ガス噴霧して合金溶湯の液滴を急冷することで、球状または球状に類似する形状の粉末を製造する。分級工程では、得られた粉末を分級処理し、所定の粒度分布を有する銅合金粉末を得る。ガスアトマイズ法に用いられるガスとしては、アルゴン、窒素などの不活性ガスを利用可能である。ガスアトマイズ処理における銅合金原料の溶解温度(ガスアトマイズ処理時の溶解温度)は銅の融点以上、1500以下であることが好ましい。ガスアトマイズ処理時の溶解温度は、1085以上、1500以下であってもよい。

【0068】

ここで、本実施形態では、上述のように、不純物元素(O, H, S, 及びNを除く)の含有量が十分に低減された銅合金原料由来の合金溶湯を用いてアトマイズ処理していることから、CrやSiが不純物元素(O, H, S, 及びNを除く)と反応して消費されることが抑制され、少なくとも金属AM用銅合金粉末の粒子表面の銅結晶粒界に、CrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物を析出させることが可能となる。

また、本実施形態では、不純物(不純物元素とO, H, S, 及びNを含む成分)の含有量が十分に低減された銅合金原料由来の合金溶湯を用いてアトマイズ処理していることから、CrやSiが不純物(不純物元素とO, H, S, 及びNを含む成分)と反応して消費されることが抑制され、少なくとも金属AM用銅合金粉末の粒子表面の銅結晶粒界に、CrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物を析出させることが可能となる。

【0069】

上述の各工程により、本実施形態である金属AM用銅合金粉末が製造される。なお、本実施形態である金属AM用銅合金粉末においては、O濃度が1000massppm以下、H濃度が5massppm以下であることが好ましい。

詳しくは、O濃度は2700massppm以下程度であってもよく、1000massppm以下であると好ましく、900massppm以下であることがより好ましい。また、O濃度の下限値は特に限定されないが、0を含まない値で(又は0を超える値)あってよい。

O濃度が高いと造形体に酸素や酸化物などの形で異物が残存し、造形体の各種特性を悪化させる可能性がある。

なお、H濃度は90massppm以下であってもよく、60massppm以下であってもよく、5massppm以下であることが好ましい。また、H濃度の下限値は特に限定されないが、0を含まない値で(又は0を超える値)あってよい。

また、金属AM用銅合金粉末におけるS濃度は、90massppm以下であってもよく、60massppm以下であってもよく、30massppm以下であると好ましい。更に、金属AM用銅合金粉末におけるS濃度が10massppm以下であることがより好ましい。また、S濃度の下限値は特に限定されないが、0を含まない値で(又は0を超える値)あってよい。

10

20

30

40

50

また、アトマイズ処理など、有限の圧力下で実施される工程において、大気中もしくは工程中に含まれる雰囲気成分が原因となり、粉末に雰囲気成分が含まれることが生じ得る。例えば、粉末に雰囲気成分に由来する窒素が含まれることが生じ得る。金属AM用銅合金粉末においては、窒素濃度(N濃度)が、30massppmであることが望ましく、20massppmであることがより望ましく、10massppm以下であることが更に望ましい。また、本実施形態である金属AM用銅合金粉末においては、窒素濃度(N濃度)が、30massppmであることが望ましく、20massppmであることがより望ましく、10massppm以下であってもよく、5massppm以下であることがさらに望ましい。また、N濃度の下限値は特に限定されないが、0を含まない値(又は0を超える値)あってよい。

10

【0070】

なお、金属AM用銅合金粉末は、合金元素以外の添加元素および不純物元素は、特性に影響を与えない範囲で含有されていてもよい。

ここで、添加元素および不純物元素(O, H, S, 及びNを除く)は、総量で0.07mass%以下であってもよく、0.06mass%以下であってもよく、0.05mass%以下であってもよく、0.04mass%以下とすることが好ましく、0.03mass%以下とすることがさらに好ましく、0.02mass%以下とすることがより好ましく、さらには0.01mass%以下とすることが好ましい。

また、添加元素および不純物元素(O, H, S, 及びNを除く)のそれぞれの含有量の上限は、30massppm以下とすることが好ましく、20massppm以下とすることがさらに好ましく、15massppm以下とすることがより好ましい。

20

【0071】

次に、本実施形態である積層造形物の製造方法について、図8のフロー図を用いて説明する。

本実施形態である積層造形物の製造方法は、上述の金属AM用銅合金粉末を準備する準備工程S101と、金属AM用銅合金粉末を含む粉末床を形成する第1工程S121と粉末床において所定位置の金属AM用銅合金粉末を固化させて造形床を形成する第2工程S122とを順次繰り返して積層造形物を作製する造形工程S102と、を備えている。

このような工程により、所定の形状の積層造形物が製造される。この積層造形物においては、本実施形態である金属AM用銅合金粉末を用いていることから、ポイドなどの構造欠陥が少なく、機械的特性に優れている。

30

【0072】

以上のような構成とされた本実施形態である金属AM用銅合金粉末は、CrとSiとNiを含有する銅合金粒子で構成され、金属AM用銅合金粉末の粒子表面の銅結晶粒界に、CrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物のいずれか一方または両方が析出していることにより、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ポイド等の構造欠陥が少ない高品質な積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【0073】

本実施形態である金属AM用銅合金粉末において、金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子表面の銅結晶粒の上にも、CrおよびSiを含むCrSi系化合物、NiおよびSiを含むNiSi系化合物のいずれか一方または両方が析出している場合には、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性がさらに高く、ポイド等の構造欠陥が少ない高品質な積層造形物をさらに安定して製造することが可能となる。

40

【0074】

本実施形態である金属AM用銅合金粉末において、金属AM用銅合金粉末の粒子表面には、CrSi系化合物、NiSi系化合物のいずれか一方又は両方を含有するCrSiNi含有層52が形成されていることにより、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性がさらに高く、ポイド等の構造欠陥が少ない高品質な積層造形物をさらに安定して製造することが可能となる。

50

【 0 0 7 5 】

また、本実施形態である金属AM用銅合金粉末において、金属AM用銅合金粉末の粒子表面に形成されたCrSiNi含有層52が酸素を含有している場合には、金属AM用銅合金粉末の変質を抑制することができ、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ポイド等の構造欠陥が少ないさらに高品質な積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【 0 0 7 6 】

また、本実施形態である金属AM用銅合金粉末において、金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金が、Crを0.1質量%以上0.8質量%以下の範囲内、Siを0.4質量%以上0.8質量%以下の範囲内、Niを1.8質量%以上3.0質量%以下の範囲内で含み、その他が銅及び不純物からなる組成とされている場合には、この金属AM用銅合金粉末を用いて作製された積層造形物に対して適切な熱処理を施すことにより、化合物を析出させることができ、導電性、熱伝導性、強度に優れた積層造形物を製造することが可能となる。

10

【 0 0 7 7 】

また、本実施形態である金属AM用銅合金粉末において、レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の50%累積粒子径D50が5 μ m以上120 μ m以下の範囲内とされている場合には、金属AMに適した粒度分布を有しており、積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【 0 0 7 8 】

また、本実施形態である金属AM用銅合金粉末において、レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の10%累積粒子径D10が1 μ m以上80 μ m以下の範囲内とされている場合には、金属AMに適した粒度分布を有しており、積層造形物を安定して製造することが可能となる。

20

【 0 0 7 9 】

また、本実施形態である金属AM用銅合金粉末において、レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の90%累積粒子径D90が10 μ m以上150 μ m以下の範囲内とされている場合には、金属AMに適した粒度分布を有しており、積層造形物を安定して製造することが可能となる。

【 0 0 8 0 】

本実施形態である積層造形物の製造方法においては、本実施形態である金属AM用銅合金粉末を用いているので、金属AMにより作製した造形体の微細構造の再現性が高く、ポイド等の構造欠陥が少ない高品質な積層造形物を安定して製造することが可能となる。

30

【 0 0 8 1 】

以上、本発明の実施形態である金属AM用銅合金粉末、および、積層造形物の製造方法について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、上述の実施形態では、ガスアトマイズ法によって金属AM用銅合金粉末を製造するものとして説明したが、これに限定されることはなく、水アトマイズ法、遠心力アトマイズ法、プラズマアトマイズ法などによって、金属AM用銅合金粉末を製造してもよい。

40

【 0 0 8 2 】

また、上述のように得られた金属AM用銅合金粉末に対し、雰囲気制御して適宜熱処理を施して組織の安定化などを図ってもよい。

さらに、本実施形態では、レーザーを用いたPBF法に適した金属AM用銅合金粉末を製造するものとして説明したが、これに限定されることはなく、その他の金属AMに適用する金属AM用銅合金粉末であってもよい。

【 0 0 8 3 】

さらに、造形工程S102の後に、300以上純銅の融点以下の温度で熱処理する熱処理工程を実施してもよい。また、造形工程S102の後に、800以上純銅の融点以下の温度範囲で熱処理する第一熱処理工程と、この第一熱処理工程の後に、300以上

50

800 以下の温度範囲で熱処理を行う第二熱処理工程を実施してもよい。

また、本実施形態では、図7に示す連続鑄造装置を用いて銅合金鑄塊を製造するものとして説明したが、これに限定されることはなく、その他の鑄造装置を用いてもよい。

【0084】

例えば、図9に示す連続鑄造装置101を用いてもよい。この連続鑄造装置101は、最上流部に配置された無酸素銅供給手段102と、その下流に配置された加熱炉103と、加熱炉103の下流に配置されたタンディッシュ104と、無酸素供給手段102から加熱炉103までをつなぐ溶湯供給路105a, 105b, 105cと、加熱炉103とタンディッシュ104をつなぐ樋106と、合金元素を添加する添加手段107, 108と、連続鑄造鑄型142と、を備えている。

10

【0085】

無酸素銅供給手段102は、銅原料を溶解する溶解炉121と、溶解炉121で溶解されて得られた溶銅を一時保持する保持炉122と、溶銅中の酸素および水素を除去する脱ガス処理装置124と、これらをつなぐ溶湯供給路105a, 105b, 105cと、で構成されている。

【0086】

脱ガス処理装置124は、その内部で溶銅が攪拌されるように攪拌手段としてガスバブリング装置を有しており、例えば不活性ガスによるバブリング等を行うことにより、溶銅から酸素および水素を除去する。

溶湯供給路105a, 105b, 105cは、溶銅および無酸素銅溶湯が酸化されるのを防止するために、その内部を非酸化性雰囲気としている。この非酸化性雰囲気は、例えば、窒素と一酸化炭素の混合ガスやアルゴン等の不活性ガスを溶湯供給路内に吹き込むことにより形成される。

20

【0087】

合金元素を添加する添加手段として、加熱炉103に配設された第1の添加手段107と、タンディッシュ104に配設された第2の添加手段108と、を備えている。

加熱炉103に設けられた第1の添加手段107から合金元素を連続的にまたは間欠的に装入すると、加熱炉103内に貯留された無酸素銅溶湯中に合金元素が添加される。ここで、貯留部に貯留された無酸素銅溶湯は、高周波誘導コイルによって加熱され、添加された合金元素の溶解が促進されることになる。

30

また、タンディッシュ104に設けられた第2の添加手段108から合金元素を連続的にまたは間欠的に装入すると、タンディッシュ104内を流れる無酸素銅溶湯中に合金元素が添加される。ここで、タンディッシュ104内を流れる無酸素銅溶湯は、加熱炉103で加熱されて高温であるとともにタンディッシュ104内を流動していることから、添加された合金元素の溶解が促進されることになる。

【実施例】

【0088】

以下に、本発明の効果を確認すべく行った確認実験の結果について説明する。

【0089】

まず、実施形態に記載した製造方法により、4Nグレードの高純度銅からなる銅原料を用いて、表1に示す組成のC18000の銅合金鑄塊を作製した。

40

次に、作製したC18000組成の銅合金鑄塊を原料として、アルゴンガスを用いるガスアトマイズ法によって、表2に示すC18000組成の金属AM用銅合金粉末を作製し、レーザーPBFの粉末床に適する粒度に分級した。ガスアトマイズ処理時の溶解温度は1300の条件で行った。

【0090】

得られたC18000組成の金属AM用銅合金粉末について、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子表面の銅結晶粒界と銅結晶粒の上におけるCrSi系化合物の有無、粉末を構成する銅粒子表面の銅結晶粒界と銅結晶の上におけるNiSi化合物の有無、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子表面における酸素の有無、体積基準の10%累積粒子径

50

D 1 0、5 0 % 累積粒子径 D 5 0、9 0 % 累積粒子径 D 9 0、組成を評価した。

【 0 0 9 1 】

(銅合金粒子の銅結晶粒界及び銅結晶粒の上における C r S i 系化合物の有無)

オージェ電子分光分析法により、本発明例の金属 A M 用銅合金粉末において、粉末を構成する銅合金粒子表面の銅結晶粒界と銅結晶粒の上、及び、銅合金粒子内部の銅結晶粒界と銅結晶粒の上における C r S i 系化合物の有無を確認した。図 2 A ~ 図 2 E に示すように観察結果を得た。

【 0 0 9 2 】

(銅合金粒子の銅結晶粒界及び銅結晶粒の上における N i S i 系化合物の有無)

オージェ電子分光分析法により、本発明例の金属 A M 用銅合金粉末において、粉末を構成する銅合金粒子表面の銅結晶粒界と銅結晶粒の上 (銅結晶粒表面)、及び、粉末内部の銅結晶粒界、銅結晶粒の上における N i S i 系化合物の有無を確認した。図 2 A ~ 図 2 E に示すように観察結果を得た。

10

【 0 0 9 3 】

(粉末を構成する銅合金粒子表面における酸素の有無)

オージェ電子分光分析法により、粒子表面における酸素の有無を確認した。

【 0 0 9 4 】

(銅合金粒子の表面における C r S i 系化合物、N i S i 系化合物の有無)

高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法により、本発明例の金属 A M 用銅合金粉末において、粉末を構成する銅合金粒子表面における C r S i 系化合物、N i S i 系化合物の有無を確認した。図 1 0 及び図 1 1 に示すように分析結果を得た。

20

【 0 0 9 5 】

(銅合金粉末の体積平均粒径)

マイクロトラック社製 M T 3 3 0 0 E X I I を用い、湿式による粒径分布の測定を行い、得られた結果から体積基準の 1 0 % 累積粒子径 D 1 0、5 0 % 累積粒子径 D 5 0、9 0 % 累積粒子径 D 9 0 を算出した。本発明例の分級後の金属 A M 用銅合金粉末について、本手法にて粒径分布測定を行った結果、体積基準の D 1 0 が 1 5 μ m、D 5 0 が 2 7 μ m、D 9 0 が 4 5 μ m となった。

【 0 0 9 6 】

(鑄塊および金属 A M 用銅合金粉末の組成)

表 1 に示す鑄塊、および、本発明例の金属 A M 用銅合金粉末における O 濃度は不活性ガス融解 赤外線吸収法、H 濃度は不活性ガス融解 熱伝導度法、S 濃度は燃焼 赤外線吸収法で求めた。また、銅を除き、これらの物質以外の成分の濃度は、蛍光 X 線分析法、グロー放電質量分析法、誘導結合プラズマ質量分析法を組み合わせで求めた。

30

【 0 0 9 7 】

(積層造形)

本発明例の金属 A M 用銅合金粉末を用い、市販のレーザー P B F 装置を用いてエネルギー密度を 1 3 J / m m ² の条件で、積層造形物の小片を作製した。そして、積層造形物の造形物密度を測定した。

また、得られた積層造形物に表 3 に示す条件で熱処理を実施し、熱処理後の積層造形物の機械的特性、電気的特性を評価した。

40

【 0 0 9 8 】

(造形物密度)

作製した積層造形物の断面と、積層造形物の断面において観測されるボイドが占有する面積から、積層造形物の密度を評価した。本明細書においては、この密度を造形物密度と定義する。

造形物密度の評価は、造形物断面において計測対象の断面積を定義した後 (これを評価断面積と呼ぶ。3 . 4 m m 四方。)、この計測断面積の内部にあるボイド箇所を確認した後、評価断面積におけるボイドの占有面積を算出した。そして、(評価断面積 - ボイド占有面積) / 評価断面積を造形物密度と定義した。造形物密度の評価結果を表 2 に示す。

50

【 0 0 9 9 】

(造形物の機械的特性および電気伝導度の評価)

作製した積層造形物の機械的特性として、室温においてビッカース硬度 (H V 単位) を J I S Z 2 2 4 4 : 2 0 0 9 に準じて測定した。ビッカース硬度の測定荷重は 1 0 k g f とした。また、作製した積層造形物の % I A C S 単位の導電率を過流式導電率測定により室温において計測した。

【 0 1 0 0 】

【表 1】

	成分組成 (質量比)							
	Cu	Cr (%)	Ni (%)	Si (%)	O (ppm)	H (ppm)	S (ppm)	不純物 (%)
C18000 鋳塊	残	0.4	2.6	0.5	<10	<5	<10	<0.02

10

(表 1 で示す不純物は不純物から O , H , S を除く。)

【 0 1 0 1 】

【表 2】

	成分組成 (質量比)								積層造形物
	Cu	Cr (%)	Ni (%)	Si (%)	O (ppm)	H (ppm)	S (ppm)	不純物 (%)	造形物密度 (%)
本発明例	残	0.4	2.6	0.5	100	<10	<10	<0.02	99.3

20

(表 2 で示す不純物は不純物から O , H , S , N を除く。)

【 0 1 0 2 】

【表 3】

	第1熱処理条件		第2熱処理条件		特性	
	加熱温度 (°C)	保持時間 (分)	加熱温度 (°C)	保持時間 (時間)	ビッカース硬度 (HV)	導電率 (%IACS)
本発明例	950	15	420	2.2	194	40

30

【 0 1 0 3 】

図 2 A ~ 図 2 E は、本発明の金属 AM 用銅合金粉末の粒子表面を、15 分間イオンエッチングした後のオージェ電子分光分析の結果である。本オージェ電子分光分析の実験系における本発明の銅合金粉末の粒子表面における各構成元素単体や各構成元素により生じる化合物のエッチングレートは定かではないが、本オージェ電子分光分析の実験系における Si O₂ のエッチングレートは 1 . 0 8 n m / 分であることから、15 分間のイオンエッチングは概ね 1 5 n m の厚みをエッチングした後の構造であると考えられる。

40

【 0 1 0 4 】

図 2 A ~ 図 2 E に示すように、イオンエッチングした後の粒子表面には、銅結晶粒や銅結晶粒界に加え、多数のアイランド状の微細な構造が出現した。まず、図 2 A の二次電子像より、本発明の金属 AM 用銅合金粉末の銅合金粒子の表面において、銅結晶粒の粒界と銅結晶粒の表面 (銅結晶粒の上) が確認された。更に、図 2 B により、銅結晶粒の粒界と銅結晶粒の表面に存在するアイランド状の微細構造は Cr 系析出物に由来することが確認された。

図 2 B ~ 図 2 E に示す結果より、粒子表面の銅結晶粒界には Cr Si 系化合物、Ni S

50

i系化合物が析出していることが確認された。また、図2B～図2Eに示す結果より、本発明の金属AM用銅合金粉末の粒子表面に析出している物質はCrSi系化合物が優勢であり、銅結晶粒界および銅結晶粒の上に広く分布していることが確認された。本発明の金属AM用銅合金粉末の粒子表面に広く分布するCr系析出物は、金属AMの造形プロセスにおいて、粒子表面のレーザー吸収の向上に貢献すると考えられる。また、このような微細構造を有する本発明の金属AM用銅合金粉末を金属AMに適用することにより、導電性、熱伝導性、強度に優れた銅合金の積層造形物を製造することが可能となる。

【0105】

本発明例の金属AM用銅合金粉末の粒子のCrSiNi含有層52におけるCrSi系化合物及び/又は各NiSi系化合物由来の析出物の密度は、CrSiNi含有層52の最表面を、アルバック・ファイ株式会社製走査型オージェ電子分光分析装置PHI700xiを用いたオージェ電子分光法で分析した画像を用いて、 $1\mu\text{m}^2$ あたりのCrSi系化合物及び/又は各NiSi系化合物の析出物のサイズ及び個数から、CrSi系化合物及び/又は各NiSi系化合物の面積占有率を算出した。

10

本発明例の金属AM用銅合金粉末の粒子のCrSiNi含有層52の最表面では、析出物の密度が面積率17%である箇所と、面積率21%である箇所が観察された(図2A及び図2B参照)。

【0106】

また、本発明例の金属AM用銅合金粉末の粒子のCrSiNi含有層52の最表面を、アルバック・ファイ株式会社製走査型オージェ電子分光分析装置PHI700xiを用いたオージェ電子分光法で分析した画像の銅結晶粒界を観察し、粒界長さ $1\mu\text{m}$ あたりをCrSi系化合物及び/又は各NiSi系化合物の析出物が占める割合から、粒界長さ $1\mu\text{m}$ あたり線密度を求めた。本発明例の金属AM用銅合金粉末の粒子のCrSiNi含有層52では、線密度が31%である箇所と、60%である箇所が観察された。

20

【0107】

図10で示すように、本発明の金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子表面の高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法による分析結果より、本発明の金属AM用銅合金粉末の銅合金粒子の表面において形成されているCrSi系化合物は、 Cr_3Si を含むことが確認された。また、図11に示すように、電子回折パターンの解析から、図10の場合においては、 Cr_3Si はCu結晶に格子整合して形成されていることが確認された。

30

【0108】

図3A～図3Fは、本実施形態である金属AM用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子表面のオージェ電子分光法による分析結果であり、粒子表面をイオンエッチングする前、5分間、15分間、30分間、50分間イオンエッチングした後のCrマッピング像を示す。まず、図3Aおよび図3Bに示すように、イオンエッチング前の粒子最表面において、銅結晶粒界および銅結晶粒の上(銅結晶粒表面)にCr系析出物がアイランド状に分布していることがわかる。この結果は、先に示した図2B～図2Eの結果の傾向と一致する。図2B～図2Eと図3A及び図3Bの結果より、図3A及び図3Bにおいて確認されるこのCrの分布は、CrSi系化合物に由来すると考えられる。

すなわち、図2B～図2Eおよび図3A及び図3Bの結果から、本発明の金属AM用銅合金粉末の粒子表面においては、CrSi系化合物が分布していることが確認される。

40

【0109】

また、図3B～図3Fに示すように、イオンエッチングの時間に伴い、粒子表面のアイランド状の微細組織の構造変化が確認される。図3Fに示すように、50分間のイオンエッチング後もCr系析出物の分布が確認されるが、図3C及び図3Dと比較すると、Crの分布箇所が減少する傾向が確認される。図2B～図2Eおよび図3B～図3Fの結果から、本発明の金属AM用銅合金粉末の粒子表面には、CrSi系化合物、NiSi系化合物のいずれか一方又は両方を含有するCrSiNi含有層52が形成されていることが確認された。また、本オージェ電子分光分析の実験系における SiO_2 のエッチングレートと図3B～図3Fのエッチング時間に伴う粒子表面の構造変化の様子から、CrSiNi

50

含有層 5 2 の厚みは、概ね 1 nm から 1 0 0 nm 程度の範囲であると考えられる。

【 0 1 1 0 】

図 4 に示す本発明例の金属 A M 用銅合金粉末の粒子表面の酸素の強度デプスプロファイルより、粒子最表面側の酸素濃度が高く、粒子の内部に向かうに従って酸素濃度が低下していく様子が確認された。本質的に、本発明の金属 A M 用銅合金粉末は、銅合金としての酸素を含むため、粒子本体には一定量の酸素が存在し、これが粒子本体の酸素濃度のバックグラウンド濃度を構成するものと考えられる。一方、粒子表面において観測される酸素濃度の勾配は、主として粉末化の工程において生じ、さらに、図 4 の結果から概ね 1 nm から 1 0 0 nm 程度の範囲として存在すると考えられ、上記の Cr 系析出物を含む表面層の厚みのオーダーにおいて酸素濃度の勾配が生じ得ると考えられる。

10

【 0 1 1 1 】

図 2 B ~ 図 2 E、図 3 B ~ 図 3 F と図 4 の結果より、本発明の金属 A M 用銅合金粉末の粒子表面の Cr S i N i 含有層は酸素を含有する層となっていることが確認された。本発明例の金属 A M 用銅合金粉末におけるこのような酸素を含む層の存在は銅合金粉末の表面変質を抑制する効果があると考えられる。また、図 2 B ~ 図 2 E、図 3 B ~ 図 3 F、図 4 に示すように、本発明例の金属 A M 用銅合金粉末は、母相である Cu が主成分であるため、このような酸素は、主として銅酸化物に由来するものと推測され、さらに、合金元素やその他の不純物元素の酸化物の構成元素として存在していると推測される。すなわち、本発明例の金属 A M 用銅合金粉末の表面における Cr S i N i 含有層は、Cr、Si、Ni により構成される化合物を内包しながら、Cu や銅酸化物、Cr、Si、Ni の酸化物などから構成される複合層を形成しているものと推測される。

20

【 0 1 1 2 】

図 5 A ~ 図 5 D に、銅合金粒子の断面観察として本発明の金属 A M 用銅合金粉末の粒子断面のオージェ電子分光分析の結果を示す。これらの図に示すように、粒子内部の銅結晶粒界において Cr S i 系析出物および Ni S i 系析出物の存在が確認される一方、本オージェ電子分光分析の結果からは、銅結晶粒内において Cr 系析出物は確認されなかった。これは、銅結晶粒内において Cr 系析出物がほぼ存在しない、或いは銅結晶粒の内部における Cr 系析出物が、非常に小さく（又は量が少なく）観察しにくい、の何れかであると予測された。従って、図 2 B ~ 図 2 E と図 5 A ~ 図 5 D の比較から、すなわち、粒子表面と粒子断面の比較から、粒子のある面を析出物が占める割合は粒子最表面（或いは表層）の方が粒子内部よりも大きくなると考えられた。

30

一方、図 5 により代表的に示されるように、金属 A M 用銅合金粉末の粒子の内部の粒界には Cr S i 系析出物および Ni S i 系析出物の何れか一方又は両方の存在が確認された。この結果は、金属 A M 用銅合金粉末の粒子の粒子表面の Cr N i S i 含有層より内部においては、粒界に Cr S i 系析出物および Ni S i 系析出物の何れか一方又は両方が存在していることを示している。

本発明の金属 A M 用銅合金粉末の粒子表面は、粒子内部と比較しこのような特徴的な構造を有するため、レーザー吸収が促進され、造形体の高密度化や造形体の生産性の向上が実現される。

【 0 1 1 3 】

40

そして、表 2 に示すように、銅結晶粒界に、Cr および Si を含む Cr S i 系化合物、Ni および Si を含む Ni S i 系化合物のいずれか一方又は両方が析出した本発明例の C 1 8 0 0 0 組成の金属 A M 用銅合金粉末を用いて造形した場合、造形物密度は 9 9 . 3 % となった。さらに、表 3 に示すように、C 1 8 0 0 0 組成の積層造形物に適切な熱処理を施すことにより、実用性のあるピッカース硬度と導電率が確認された。

これらの結果から、本発明例の金属 A M 用銅合金粉末においては、実使用に重要となるボイドの少ない積層造形物を製造可能であり、また実使用に十分な機械的特性と導電性を有することが確認され、実用性のある銅合金積層造形物が実現できることが確認された。

【 符号の説明 】

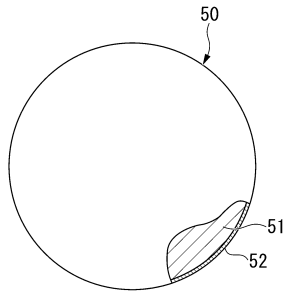
【 0 1 1 4 】

50

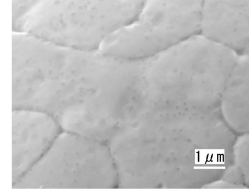
- 5 0 銅合金粒子
- 5 1 粒子本体
- 5 2 CrSiNi含有層

【図面】

【図 1】

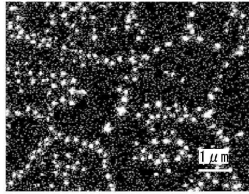


【図 2 A】

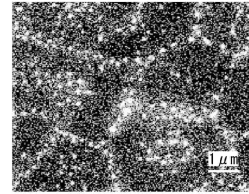


10

【図 2 B】

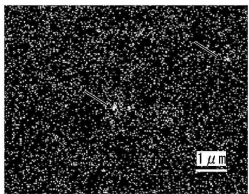


【図 2 C】



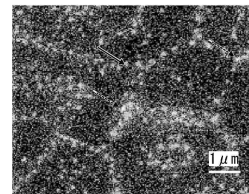
20

【図 2 D】



← Ni位置

【図 2 E】




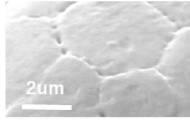
← NiSi系化合物
← CrSi系化合物


30

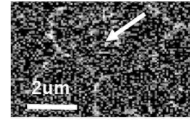
40


50

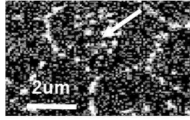
【 3 A】




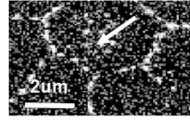
【 3 B】




【 3 C】

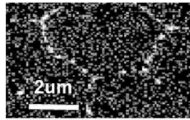



【 3 D】

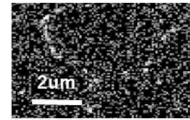


10

【 3 E】

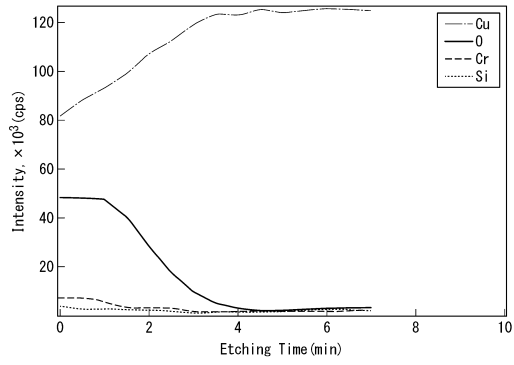



【 3 F】

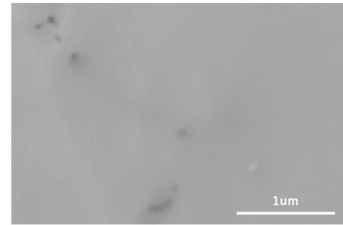


20

【 4】



【 5 A】

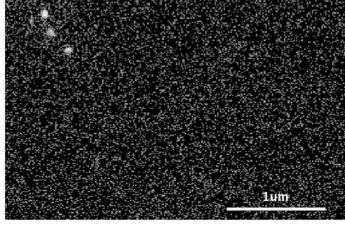


30

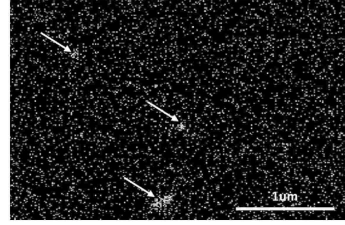
40

50

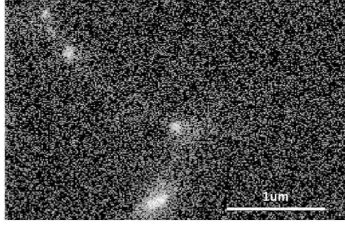
【図 5 B】



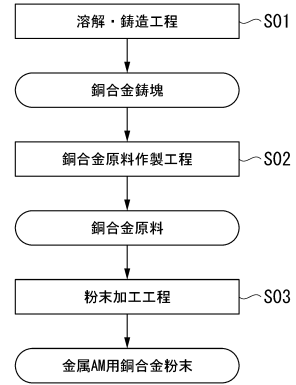
【図 5 C】



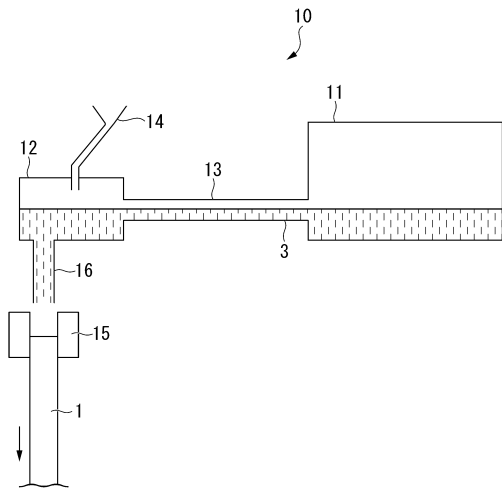
【図 5 D】



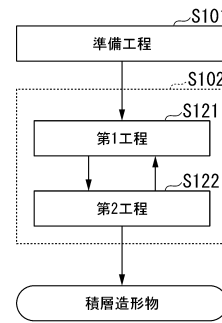
【図 6】



【図 7】



【図 8】



10

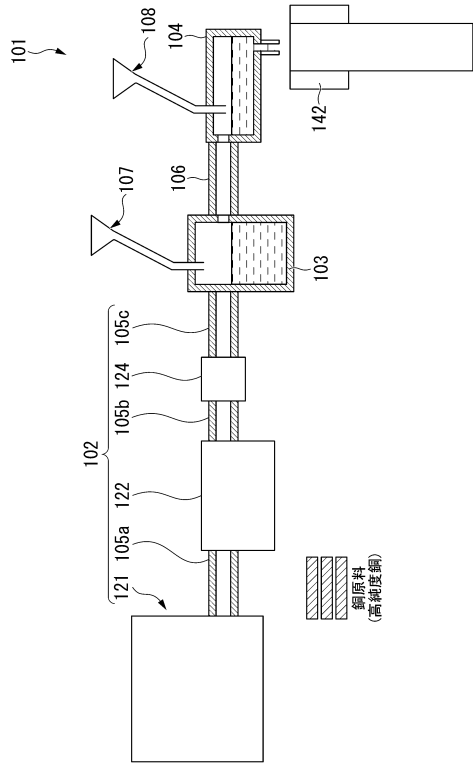
20

30

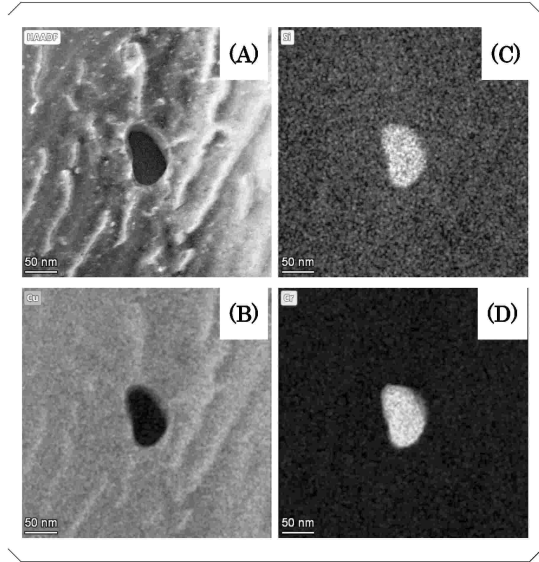
40

50

【図 9】



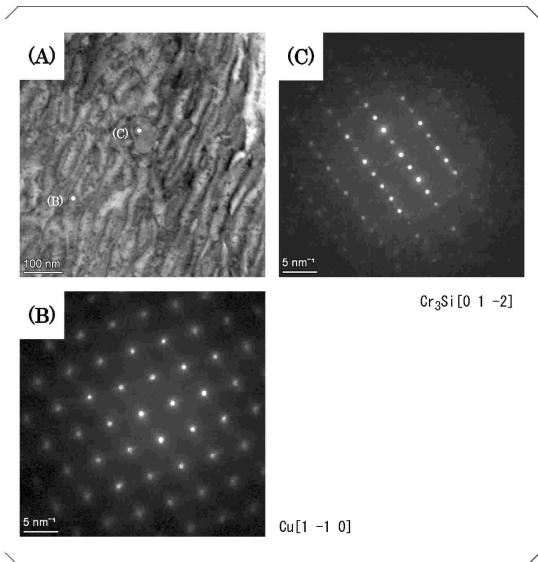
【図 10】



10

20

【図 11】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 2 2 F	10/64	(2021.01)	B 2 2 F	10/64
B 3 3 Y	70/00	(2020.01)	B 3 3 Y	70/00
B 3 3 Y	10/00	(2015.01)	B 3 3 Y	10/00

(72)発明者 平野 晋吾

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱マテリアル株式会社内

(72)発明者 大久保 清之

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱マテリアル株式会社内

(72)発明者 熊谷 訓

大阪府堺市堺区三宝町8丁374番地 三菱マテリアル株式会社 三宝製作所内

(72)発明者 池田 裕明

埼玉県さいたま市大宮区北袋町一丁目600番地 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内

(72)発明者 峰 和久

茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内

(72)発明者 二田 伸康

茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内

(72)発明者 今 直誓

茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内

審査官 田口 裕健

(56)参考文献

国際公開第2016/181924(WO, A1)

特開2016-023366(JP, A)

国際公開第2019/239655(WO, A1)

特開2020-186429(JP, A)

国際公開第2008/123433(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 2 2 C 9 / 0 0 - 9 / 1 0

B 2 2 F 1 / 0 0 - 1 / 1 8

B 2 2 F 1 0 / 0 0 - 1 2 / 9 0

B 3 3 Y 1 0 / 0 0 - 9 9 / 0 0