



(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 202428898 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：112140642

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 24 日

(51) Int. Cl. : C22C9/00 (2006.01) B22F3/17 (2006.01)
B22F1/00 (2022.01) B33Y70/00 (2020.01)

(30) 優先權：2022/10/24 日本 2022-169923

(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：13 項 圖式數：11 共 53 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

此金屬 AM 用銅合金粉末係用於金屬 AM，由含有 Cr 與 Zr 的銅合金所成，在構成銅合金粉末的銅合金粒子之表面形成具有含 Cr 化合物的 Cr 化合物層。

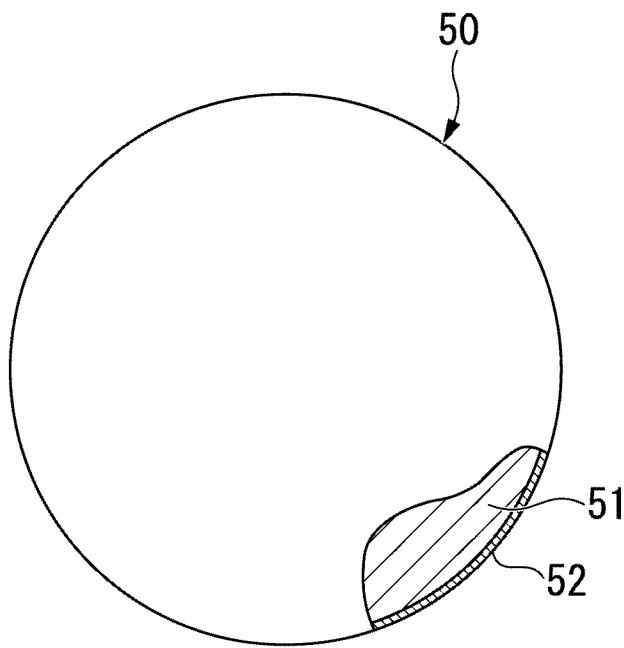
指定代表圖：

符號簡單說明：

50:構成金屬 AM 用銅
合金粉末的銅合金粒
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】

此金屬 AM 用銅合金粉末係用於金屬 AM，由含有 Cr 與 Zr 的銅合金所成，在構成銅合金粉末的銅合金粒子之表面形成具有含 Cr 化合物的 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 用銅合金粉末的銅合金粒子

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積層製造(金屬 AM)技術之金屬 AM(層合製造, additive manufacturing)用銅合金粉末及層合造形物之製造方法。

本案係基於西元 2022 年 10 月 24 日在日本申請的特願 2022-169923 號而主張優先權, 在此援用其內容。

【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, 可舉出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, 近年來於太空、電氣零件應用等各種領域中, 嘗試藉由採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，藉由金屬AM作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的銅合金粉末，藉由金屬AM作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等人, 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】

[發明所欲解決的課題]

【0006】 藉由金屬AM所造形的金屬構造體，由於按照各種用途而作為某些構造構件使用，因此在層合造形體之中存在空隙時或作為金屬材料的微細構造不均勻時，在熱機械或電氣的可靠性之點上成為問題。

目前，在金屬AM所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。

可是，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係不穩定，生產性差等之問題重重，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，因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，係影響原料粉末的熔融行為，大幅影響零件的生產性或包含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，更重複許多的層合與熔融凝固，以而實現所欲的造形構造。對如使用粉末床的層合造形之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構造的均勻性者，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極重要。

【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，可藉由添加目的之雷射波長的吸收率高之物質而改善。然而，如過去的許多冶金研究所示，將銅及銅合金供某種應用時，在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式，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，要求實現一種金屬AM用銅合金粉末，其維持能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。

【0009】作為用於改善粉末的雷射吸收特性之一個重要的方式，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，考慮在具有所欲的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式，可以使用濕式或氣相製程將所欲的塗覆材料形成在粒子表面上。然而，於如此的塗覆程序中，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有問題，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欲形狀的金屬AM零件之社會上要求。

然而，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者，係不僅成為大的製程之負荷，還存在因組成偏差或微細構造の偏差所造成的造形零件之性能的惡化、零件の量產性之惡化，以及零件の品質之維持方面等許多問題之顧慮。

【0011】又，作為成為金屬AM造形體の構造缺陷之原因の一個因素，有因氣體等之捲入所造成的空隙發生。使用以往の銅合金粉末以PBF法進行層合造形時，在粉末熔融時，銅合金粉末所內包の雜質係成為原因而產生氣體，經熔融の銅合金或經凝固の銅合金係捕捉氣體成分，於所製作の層合造形物之內部有時會產生空隙，有無法穩定地製高品質の層合造形物之虞。

【0012】另外，將雷射光或電子束照射至原料の粉末床而進行層合造形時，包含照射雷射光等の各部位之粉末粒子の組成再現性之與原料粉末有關の微細結構の再現性欠缺時，粉末の熔融行為變不均勻，結果有在造形體內部誘發空隙等之構造缺陷の發生，或發生因造形體の金屬組成之不均勻性所致的機械特性惡化之虞。

【0013】又，如此の原料粉末之微細構造の再現性，

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，因此生產性的改善是大的課題。

【0014】本發明係鑒於前述情事而完成者，目的在於提供一種藉由金屬AM所製作的造形體之微細構造之再現性高，可穩定地製造空隙等之構造缺陷少的高品質的層合造形物之金屬AM用銅合金粉末，及層合造形物之製造方法。

[解決課題的手段]

【0015】為了解決該課題，本發明者等人進行用以製造銅合金粉末的研究開發，該銅合金粉末係用以一邊具有實際應用所需要的銅合金組成，一邊使用金屬AM製程以高的生產性實現高性能且高品質的銅合金零件。結果發現：使用高純度的銅合金作為原料進行粉末化處理時，銅合金粉末全體係維持雜質少且均勻的組成，同時若著眼於銅合金粉末中的個別粒子表面，則在照射雷射的銅合金粒子表面形成薄層。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構造，係不經過向粉末的個別塗覆製程或附加的製程，而在從銅合金原料的直接粉末化製程中自發地生成。又，由於本發明之金屬AM用銅合金粉末係源自高純度的

銅合金原料之銅合金粉末，因此形成脫氣成分的雜質少，藉以期待抑制熔融時的缺陷發生，一邊具有高的熱、電氣、機械特性，一邊實現緻密的銅合金造形體，進而想定能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。

【0016】又，得知於本發明之金屬AM用銅合金粉末中，在銅合金粉末的粒子表面中，可將含Cr的析出物形成於銅結晶粒界及銅結晶粒表面，另外在粒子表面，可形成包含該等含Cr的析出物之Cr化合物層。於以具有如此之表面構造的銅合金粒子所構成的粉末中，藉由如此的粒子表面中的微細構造，想定可實現高的雷射吸收。

【0017】本發明係基於上述的知識見解而完成者，本發明之態樣1的金屬AM用銅合金粉末係用於金屬AM之金屬AM用銅合金粉末，其特徵在於：由含有Cr與Zr的銅合金所成，在構成銅合金粉末的銅合金粒子之表面形成具有含Cr化合物的Cr化合物層。

【0018】根據本發明之態樣1的金屬AM用銅合金粉末，由於由含有Cr與Zr的銅合金所成，在構成銅合金粉末的銅合金粒子之表面形成具有含Cr化合物的Cr化合物層，因此在粒子表面效率良好地進行雷射吸收，藉由金屬AM所製作的造形體之微細構造的再現性高，可穩定地製造空隙等之構造缺陷少的高品質之層合造形物。

【0019】本發明之態樣2係於態樣1的金屬AM用銅合金粉末中，構成銅合金粉末的銅合金粒子之表面中的前述

Cr化合物層較佳含有氧。

根據本發明之態樣2的金屬AM用銅合金粉末，由於在銅合金粒子之表面所形成的前述Cr化合物層含有氧，因此在粒子表面更效率良好地進行雷射吸收，還可抑制金屬AM用銅合金粉末之變質，藉由金屬AM所製作的造形體之微細構造之再現性高，可穩定地製造空隙等之構造缺陷少的高品質之層合造形物。

【0020】本發明之態樣3係於態樣1或態樣2的金屬AM用銅合金粉末中，較佳前述銅合金含有Zr，含Zr化合物分布於構成銅合金粉末的銅合金粒子之表面。

根據本發明之態樣3之金屬AM用銅合金粉末，由於前述銅合金含有Zr，含Zr化合物分布於構成銅合金粉末的銅合金粒子之表面，因此於構成銅合金粉末的粒子表面更高效進行雷射吸收，藉由金屬AM所製作的造形體之微細構造之再現性高，可穩定地製造空隙等之構造缺陷少的高品質之層合造形物。

【0021】本發明之態樣4係於態樣1至態樣3之任一者的金屬AM用銅合金粉末中，較佳於構成銅合金粉末的銅合金粒子之剖面觀察中，含Cr化合物分布於結晶粒界。

根據本發明之態樣4的金屬AM用銅合金粉末，於構成銅合金粉末的銅合金粒子之剖面觀察中，由於含Cr化合物分布於結晶粒界，因此可製造導電性、熱傳導性、強度優異之層合造形物。

【0022】本發明之態樣5係於態樣1至態樣4之任一者

的金屬 AM 用銅合金粉末中，較佳前述銅合金含有 Zr，於構成銅合金粉末的銅合金粒子之剖面觀察中，含 Zr 化合物分布於結晶粒界。

根據本發明之態樣 5 的金屬 AM 用銅合金粉末，由於前述銅合金含有 Zr，於構成銅合金粉末的銅合金粒子之剖面觀察中，含 Zr 化合物分布於結晶粒界，因此可製造導電性、熱傳導性、強度優異之層合造形物。

【0023】本發明之態樣 6 係於態樣 1 至態樣 5 之任一者的金屬 AM 用銅合金粉末，前述含 Cr 化合物較佳含有 Cr_2Zr 。

根據本發明之態樣 6 的金屬 AM 用銅合金粉末，由於前述含 Cr 化合物含有 Cr_2Zr ，因此藉由金屬 AM 所製作的造形體之微細構造之再現性高，空隙等之構造缺陷少，進而可穩定地製造高品質之層合造形物。

【0024】本發明之態樣 7 係於態樣 3 至態樣 6 之任一者的金屬 AM 用銅合金粉末中，前述含 Zr 化合物較佳含有 Cu_8Zr_3 。

根據本發明之態樣 7 的金屬 AM 用銅合金粉末，由於前述含 Zr 化合物含有 Cu_8Zr_3 ，因此藉由金屬 AM 所製作的造形體之微細構造之再現性高，空隙等之構造缺陷少，進而可穩定地製造高品質之層合造形物。

【0025】本發明之態樣 8 係於態樣 1 至態樣 7 之任一者的金屬 AM 用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法測定的體積基準之 50% 累積粒徑 D50 較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上 $120\mu\text{m}$ 以下之範

圍內。

根據本發明之態樣8的金屬AM用銅合金粉末，由於以雷射繞射/散射法測定的體積基準之50%累積粒徑D50為5 μm 以上120 μm 以下之範圍內，因此具有適合金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0026】本發明之態樣9係於態樣1至態樣8之任一者的金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法測定的體積基準之10%累積粒徑D10較佳為1 μm 以上80 μm 以下之範圍內。

根據本發明之態樣9的金屬AM用銅合金粉末，由於以雷射繞射/散射法測定的體積基準之10%累積粒徑D10為1 μm 以上80 μm 以下之範圍內，因此具有適合金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0027】本發明之態樣10係於態樣1至態樣9之任一者的金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法測定的體積基準之90%累積粒徑D90較佳為10 μm 以上150 μm 以下之範圍內。

根據本發明之態樣10的金屬AM用銅合金粉末，由於以雷射繞射/散射法測定的體積基準之90%累積粒徑D90為10 μm 以上150 μm 以下之範圍內，因此具有適合金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0028】本發明之態樣11的層合造形物之製造方法較佳具備：準備步驟，係準備態樣1至態樣10之任一者的金屬AM用銅合金粉末；及，造形步驟，係依序重複第1步驟

與第2步驟而製作層合造形物，該第1步驟係形成包含前述金屬AM用銅合金粉末之粉末床，該第2步驟係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。

【0029】 根據本發明之態樣11的層合造形物之製造方法，由於使用態樣1至態樣8之任一者的金屬AM用銅合金粉末，因此利用層合造形所製作的造形體之微細構造再現性高，可穩定地製造空隙等之構造缺陷少的高品質之層合造形物。

[發明的效果]

【0030】 根據本發明，可提供一種藉由金屬AM所製作的造形體之微細構造再現性高，能穩定地製造空隙等之構造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】

【0031】

[圖1]係構成本實施形態之構成金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子之示意說明圖。

[圖2A]係顯示構成本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的粒子之表面的歐傑(Auger)電子能譜分析結果之圖，為從最表面起15分鐘蝕刻後的粒子表面之二次電子影像。

[圖2B]係顯示構成本實施形態之金屬AM用銅合金粉

末的粒子之表面的歐傑電子能譜分析結果之圖，為粒子表面之元素映射合成影像。

[圖 2C]係顯示構成本實施形態之金屬 AM 用銅合金粉末的粒子之表面的歐傑電子能譜分析結果之圖，為從最表面起 30 分鐘蝕刻後的粒子表面之半定量分析之結果。

[圖 3]係構成本實施形態之金屬 AM 用銅合金粉末的粒子之表面的藉由歐傑電子能譜分析所得之 Cu、O、Cr、Zr 的強度縱深分析之一例。

[圖 4A]係對於本實施形態之金屬 AM 用銅合金粉末 (C18150) 的粒子剖面之掃描型電子顯微鏡分析結果，為二次電子影像。

[圖 4B]係對於本實施形態之金屬 AM 用銅合金粉末 (C18150) 的粒子剖面之掃描型電子顯微鏡分析結果，為 Cr 的元素映射像。

[圖 4C]係對於本實施形態之金屬 AM 用銅合金粉末 (C18150) 的粒子剖面之掃描型電子顯微鏡分析結果，為 Zr 的元素映射像。

[圖 5]係本實施形態之金屬 AM 用銅合金粉末之製造方法之流程圖。

[圖 6]係在製造本實施形態之金屬 AM 用銅合金粉末時所用的連續鑄造裝置之示意說明圖。

[圖 7]係本實施形態之層合造形物之製造方法之流程圖。

[圖 8]係在製造本實施形態之金屬 AM 用銅合金粉末時

所用的另一連續鑄造裝置之示意說明圖。

[圖9]係本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子之粒界析出物的高角度散射環狀暗視野掃描透過顯微鏡法(High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM)的分析結果之一例。(A)HAADF影像，(B)Cr映射，(C)Zr映射。(A)中箭頭表示Cr系析出物與Zr系析出物。

[圖10]係本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的粒界面之析出物的藉由穿透型電子顯微鏡法之分析結果的一例，(A)明視野像，(B)高速傅立葉轉換圖形((A)的四角框部分之分析結果。 Cr_2Zr (六方晶，Hexagonal)[-21-4])。

[圖11]係本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的粒界面之析出物的藉由穿透型電子顯微鏡法之分析結果的一例，(A)明視野像、(B)高速傅立葉轉換圖形((A)的四角框部分之分析結果。 Cu_8Zr_3 (斜方晶，Orthorhombic)[21-4])。

【實施方式】

[實施發明的形態]

【0032】以下，參照附圖，說明本發明之一實施形態的金屬AM用銅合金粉末。

本實施形態之金屬AM用銅合金粉末係用於金屬AM之銅合金粉末。尚且，於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末中，特別適合於使用雷射的PBF法。

【0033】於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50中，以含有Cr與Zr的銅合金所構成，如圖1所示，在粒子表面形成具有含Cr化合物的Cr化合物層52。

亦即，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，較佳具備由含有Cr的銅合金所成之粒子本體51與在粉末本體51之外周面(或表層)所形成之Cr化合物層52。

此處，於本實施形態中，構成金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子之表面(粒子表面)(或表層)係指從粒子的最表面到深度100nm為止之區域。

【0034】作為Cr化合物層52所含有的含Cr化合物，具體而言可舉出 Cr_2Zr 。又，於Cr化合物層52中，Cr亦可以單質存在。

【0035】又，圖3中本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50中，Cr化合物層52較佳具有構成粒子本體51的元素之氧化物。

【0036】另外，金屬AM用銅合金粉末之粒子表面的Cr化合物層52之厚度較佳為1nm以上100nm以下。

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

【0037】所謂Cr化合物層52，就是配置於粒子本體51

之外周面(或表層)的層，較佳為含有含Cr的析出物之含Cr化合物(Cr系析出物)的層。於Cr化合物層52中，含Cr化合物可作為點(dot)狀的析出物在Cr化合物層52內一樣地或不均勻地分散而被含有之狀態。於Cr化合物層52中，作為含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，可為在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，含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。

【0038】於Cr化合物層52中，含Cr化合物亦可為以連續被覆粒子本體51的外周面(或表層)之方式進行析出之狀態。此時，可粒子本體51的外周面全面被含Cr化合物所被覆，也可連續地被覆於外周面(或表層)之一部分(例如，外周面的50%以上)。尚且，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)。

【0039】Cr化合物層52之厚度，係對於由SiO₂所成的粒子表面，以離子蝕刻法，將以蝕刻速率1.08nm/分鐘進行蝕刻之條件當作基準之條件，於該基準之蝕刻條件下，蝕刻金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50之表面，藉由使用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，分析金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50之表面，得到顯示含Cr化合物的Cr映射影像，得到鉻(Cr)的強度縱深分析(如圖3所示，顯示強

度-蝕刻時間之關係的曲線圖)，可從鉻(Cr)的強度(cps)變成不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)變成不減少為止或變成特定值以下之時間(分鐘)×基準的條件之蝕刻速率1.08nm/分鐘=Cr化合物層52之厚度而算出。

【0040】作為一例，如圖2A～圖2C所示，確認本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50之粒子本體51係成為多結晶體，由包含Cr的化合物所成之含Cr化合物分散於粒子本體51之表面。尚且，該含Cr化合物係分散於結晶粒界及結晶粒內之兩者。

尚且，本實施形態中，沿著源自Cr化合物層52中存在的Cr系析出物的含Cr化合物之粒子表面的直徑或長徑較佳為1nm以上1000nm以下之範圍內。沿著含Cr化合物之粒子表面的直徑或長徑也可為800nm以下，也可為500nm以下，也可為300nm以下，也可為100nm以下，也可為80nm以下。又，沿著含Cr化合物之粒子表面的直徑或長徑之下限值可為5nm以上，也可為10nm以上，上限值可為90nm以下，也可為80nm以下。

【0041】此處，沿著含Cr化合物之粒子表面的直徑或長徑，係含Cr化合物以點形狀或不定形的島形狀(island形狀)分散於粒子本體51之外周面的情況之沿著粒子本體51之外周面，各含Cr化合物的析出物之凝聚體各自之直徑或長徑，可藉由使用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。

【0042】在本實施形態之金屬 AM 用銅合金粉末的銅合金粒子 50 之粒子本體 51 之表面，分散有源自含 Cr 化合物的析出物時，Cr 化合物層 52 中的源自含 Cr 化合物的析出物之密度，係 Cr 化合物層 52 的最表面之任一個中，可觀察面積率為 15% 以上的部分，可觀察面積率為 20% 以上的部位。

【0043】Cr 化合物層 52 中的源自含 Cr 化合物的析出物之密度，可藉由使用 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，使用所得之影像，從每 $1\mu\text{m}^2$ 的含 Cr 化合物之析出物的尺寸及個數，算出含 Cr 化合物 (Cr 系析出物) 之面積佔有率而獲得。

【0044】Cr 化合物層 52 中的源自 Cr 化合物的析出物沿著粒子本體 51 之表面的銅結晶粒界進行析出時，又使用歐傑電子能譜法觀察粒子本體 51 之表面時，銅結晶粒界可作為線捕捉。此時，可求出源自含 Cr 化合物的銅結晶粒界每單位長度之密度 (線密度)。

藉由使用 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 Cr 化合物層 52 之最表面，觀察所得之影像的銅結晶粒界，從粒界長度每 $1\mu\text{m}$ 的源自含 Cr 化合物的析出物佔有之比例，可求出粒界長度每 $1\mu\text{m}$ 的線密度。此時，可觀察線密度為 30% 以上的部位。

【0045】又，如圖3所示，於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50中，剖面觀察之結果，由包含Cr的化合物所成之含Cr化合物係分散於粒子本體51的內部之結晶粒界。

尚且，於本實施形態中，粒子的剖面觀察之結果，在粒子本體51的內部之結晶粒界所觀察之含Cr化合物的直徑或長徑較佳為1nm以上1000nm以下之範圍內。

【0046】此處，構成本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50之銅合金，較佳含有0.5質量%以上1.5質量%以下之範圍內的Cr作為合金元素。

尚且，Cr的含量之下限更佳為0.6質量%以上，尤佳為0.7質量%以上。Cr的含量之上限更佳為1.4質量%以下，尤佳為1.3質量%以下。

再者，於本實施形態中，構成金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50之銅合金，亦可含有Cr以外的合金元素。

尚且，於構成金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50之銅合金的組成中，數字的精度之誤差為 $\pm 10\%$ (O、H、S及N除外)。

【0047】此時，如圖2A～圖2C所示，較佳含Zr化合物(Zr系析出物)分布於粒子本體51之表面。又，如圖3所示，於銅合金粒子50之剖面觀察中，較佳含Zr化合物分布於粒子本體51的內部之結晶粒界。

又，含Zr化合物亦可分散於Cr化合物層52內。

【0048】作為分布於粒子本體51之表面的含Zr化合

物，具體而言可舉出 Cu_8Zr_3 。

【0049】尚且，作為含有Cr與Zr當作合金元素之銅合金，例如可舉出：0.5質量%以上1.5質量%以下之範圍內的Cr，0.02質量%以上0.2質量%以下之範圍內的Zr，剩餘部分由銅及雜質所構成之組成(相當於所謂C18150之組成)者。

本實施形態中，合金元素係指Cr及Zr。又，此處雜質為包含後述的雜質元素與O、H、S及N之成分。

【0050】又，構成金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50之銅合金，也可包含合金元素以外的添加元素及雜質元素。

本實施形態中所謂添加元素，就是被意圖地添加至本實施形態之金屬AM用銅合金粉末內的元素。另一方面，所謂雜質元素(O、H、S及N除外)，就是非意圖地混入本實施形態之金屬AM用銅合金粉末內者，其源自製程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。

作為構成金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50之合金元素以外的添加元素及雜質元素(O、H、S及N除外)，例如可舉出Si、Mg、Ti、Ni、Al、Zn、Ca、Sn、Pb、Fe、Mn、Te、Nb、P、Co、Sb、Bi、Ag、Ta、W、Mo等。尚且，合金以外的添加元素及雜質元素亦可包含由Si、Mg、Ti、Ni、Al、Zn、Ca、Sn、Pb、Fe、Mn、Te、Nb、P、Co、Sb、Bi、Ag、Ta、W及Mo等之群中選出至

少一種元素。

此處，構成金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50之合金元素以外的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，也可為0.06mass%以下，也可為0.05mass%以下，較佳為0.04mass%以下，更佳為0.03mass%以下，尤佳0.02mass%以下，尤更佳0.01mass%以下。

又，構成金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50之合金元素以外的添加元素及雜質元素(O、H、S及N除外)各自含量之上限，較佳為30massppm以下，更佳為20massppm以下，尤佳為15massppm以下。

【0051】於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末中，較佳以雷射繞射/散射法測定的體積基準之50%累積粒徑D50為5 μm 以上120 μm 以下之範圍內，10%累積粒徑D10為1 μm 以上80 μm 以下之範圍內，90%累積粒徑D90為10 μm 以上150 μm 以下之範圍內。

【0052】尚且，50%累積粒徑D50之下限更佳為10 μm 以上，尤佳為15 μm 以上。50%累積粒徑D50之上限更佳為100 μm 以下，尤佳為90 μm 以下。

又，10%累積粒徑D10之下限更佳為5 μm 以上，尤佳為10 μm 以上。10%累積粒徑D10之上限更佳為70 μm 以下，尤佳為60 μm 以下。

再者，90%累積粒徑D90之下限更佳為20 μm 以上，尤佳為30 μm 以上。90%累積粒徑D90之上限更佳為140 μm 以

下，尤佳為 $120\mu\text{m}$ 以下。

【0053】關於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末之製造方法的一例，使用圖5之流程圖進行說明。尚且，本實施形態中，製造適合雷射PBF法的銅合金粉末。

本實施形態之金屬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成線棒材，成為銅合金原料之銅合金原料製作步驟S02，及將銅合金原料加工成粉末之粉末加工步驟S03。

【0054】

(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6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之下流的餵槽(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之下流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的澆注噴嘴16。

【0055】於熔解爐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，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)。尚且，熔解的銅原料為4N級(99.99mass%)以上的高純度銅，但更佳為5N級(99.999mass%)以上的高純度銅，尤佳為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。

【0056】於連結導管13中，以將所得之銅熔液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。

尚且，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中的氣體成分(O、H)。

【0057】然後，於餵槽12中，對銅熔液3，使用添加部14適宜添加合金元素(Cr及Zr等)(合金元素添加步驟)。又，於此亦可適宜地添加添加元素。

對於氣體成分(O、H)經充分減低的銅熔液3，藉由添加合金元素，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，對於在餵槽12內流動的銅熔液3，藉由添加合金元素，而均勻地熔解合金元素，可連續地製造成分值穩定的銅合金熔液。

【0058】將所得之銅合金熔液通過澆注噴嘴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)。

尚且，本實施形態中，係製造剖面圓形的銅合金鑄塊。

【0059】此處，於本實施形態中，在所得之銅合金鑄塊 1 中，O 濃度較佳為 10massppm 以下，H 濃度較佳為 5massppm 以下。

尚且，於所得之銅合金鑄塊 1 中，S 濃度較佳為 15massppm 以下。

再者，於所得之銅合金鑄塊 1 中，合金元素以外的添加元素及雜質元素之含量合計較佳為 0.04mass% 以下。

【0060】

(銅合金原料製作步驟 S02)

其次，將在熔解/鑄造步驟 S01 所得之銅合金鑄塊加工成線棒材，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，首先加熱剖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)。

尚且，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 1000°C 以下之範圍內。

【0061】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)。尚且，拉拔加工之溫度係沒有特別的限制，但較佳設為冷或溫熱軋製的 -200°C 至 200

°C 之範圍內，特佳為常溫。

【0062】 然後，將所得之線材切斷成特定長度，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 10massppm 以下，H 濃度較佳為 5massppm 以下。

又，所得之銅合金原料中的 S 濃度較佳為 15massppm 以下。

再者，所得之銅合金原料中的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。

【0063】

(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，藉由霧化(atomize)處理，而製造金屬 AM 用銅合金粉末。

於此粉末加工步驟 S03 中，具備溶解步驟、霧化處理步驟與分級步驟。

於此溶解步驟中，加熱並溶解銅合金原料而得到合金熔液。此處，於本實施形態中，溶解時的環境較佳設為非氧化環境。

於霧化處理步驟中，例如藉由氣體霧化法得到粉末。亦即，將在溶解步驟所得之合金熔液進行高壓氣體噴霧而將合金熔液的液滴驟冷，製造球狀或類似於球狀的形狀之粉末。作為氣體霧化法所用的氣體，可利用氬、氮等之惰

性氣體。

於分級步驟中，分級處理所得之粉末，得到具有特定粒度分布的銅合金粉末。

氣體霧化處理中的銅合金原料之熔解溫度(氣體霧化處理時之熔解溫度)較佳為銅之熔點以上、1500°C以下。氣體霧化處理時之熔解溫度亦可為1085°C以上、1500°C以下。

【0064】此處，於本實施形態中，如上述，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霧化處理，因此抑制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15。

又，於本實施形態中，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霧化處理，因此抑制Cr等之合金元素與雜質(包含雜質元素O、H、S及N之成分)反應而被消耗，可生成含Cr化合物15。

【0065】藉由上述各步驟，製造本實施形態之金屬AM用銅合金粉末。尚且，於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末中，O濃度較佳為1000massppm以下，H濃度較佳為5massppm以下。

尚且，O濃度較佳為900massppm，但也可為2700massppm以下左右。又，O濃度之下限值係沒有特別的限定，但可為不含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式殘留異物，有使造形體之各種特性惡化之可能性。

尚且，H濃度可為90massppm以下，也可為60massppm以下。又，H濃度之下限值係沒有特別的限定，但可為不含0之值(或超過0之值)。

又，金屬AM用銅合金粉末中之S濃度可為90massppm以下，也可為60massppm以下，較佳為30massppm以下。再者，金屬AM用銅合金粉末中之S濃度較佳為10massppm以下。又，S濃度之下限值係沒有特別的限定，但可為不含0之值(或超過0之值)。

又，於霧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氛圍成分可能成為原因，發生在粉末中包含氛圍成分。例如，可能發生在粉末中包含源自氛圍成分的氮。

於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末中，氮濃度(N濃度)宜為30massppm，較佳為20massppm，更佳為10massppm以下。又，於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末中，氮濃度(N濃度)尤佳為5massppm以下。又，N濃度之下限值係沒有特別的限定，但可為不含0之值(或超過0之值)。

【0066】尚且，金屬AM用銅合金粉末，在不對特性造成影響之範圍內，可含有合金元素以外的添加元素及雜質元素。

此處，合金元素以外的添加元素及雜質元素(O、H、

S及N除外)之總量可為0.07mass%以下，也可為0.06mass%以下，也可為0.05mass%以下，較佳為0.04mass%以下，更佳為0.03mass%以下，尤更為0.02mass%以下，尤較佳為0.01mass%以下。

又，合金元素以外的添加元素及雜質元素(O、H、S及N除外)各自的含量上限，較佳為30massppm以下，更佳為20massppm以下，尤佳為15massppm以下。

【0067】接著，關於本實施形態之層合造形物之製造方法，使用圖7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層之第1步驟S121與於粉末層中使特定位置的金屬AM用銅合金粉末固化而形成造形層之第2步驟S122而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。於此層合造形物中，由於使用本實施形態之金屬AM用銅合金粉末，因此空隙等之構造缺陷少，機械特性優異。

【0068】根據如以上構成的本實施形態之金屬AM用銅合金粉末，由於金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50由含有Cr的銅合金所構成，在粒子本體51之表面形成具有含Cr化合物的Cr化合物層52，因此於粒子表面中效率良好地進行雷射吸收，藉由金屬AM所製作的造形體之微細構造的再現性高，可穩定地製造空隙等之構造缺陷少的高品質之層合造形物。

【0069】於構成本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50中，當Cr化合物層52含有氧時，於粒子表面中更效率良好地進行雷射吸收，藉由金屬AM所製作的造形體之微細構造之再現性高，可穩定地製造空隙等之構造缺陷少的高品質之層合造形物。

【0070】又，於構成本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50中，剖面觀察粒子本體51之時，含Cr化合物分布於結晶粒界時，可製造導電性、熱傳導性、強度優異之層合造形物。

【0071】此處，於構成本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50中，構成粒子本體51的銅合金含有Zr，含Zr化合物分布於粉末本體51之表面時，於粒子表面中更效率良好地進行雷射吸收，藉由金屬AM所製作的造形體之微細構造之再現性高，可穩定地製造空隙等之構造缺陷少的高品質之層合造形物。

【0072】又，於構成本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子50中，構成粒子本體51的銅合金含有Zr，剖面觀察粒子本體51之時，含Zr化合物分布於結晶粒界時，可製造導電性、熱傳導性、強度優異之層合造形物。

【0073】再者，於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法測定的體積基準之50%累積粒徑D50為5 μ m以上120 μ m以下之範圍內時，具有適合金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0074】又，於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法測定的體積基準之10%累積粒徑D10為1 μ m以上80 μ m以下之範圍內時，具有適合金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0075】另外，於本實施形態之金屬AM用銅合金粉末中，以雷射繞射/散射法測定的體積基準之90%累積粒徑D90為10 μ m以上150 μ m以下之範圍內時，具有適合金屬AM之粒度分布，可穩定地製造層合造形物。

【0076】於本實施形態之層合造形物之製造方法中，由於使用本實施形態之金屬AM用銅合金粉末，因此藉由金屬AM所製作的造形體之微細構造之再現性高，可穩定地製造空隙等之構造缺陷少的高品質之層合造形物。

【0077】以上，說明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宜變更。

例如，於上述實施形態中，說明藉由氣體霧化法製造金屬AM用銅合金粉末，但不限定於此，亦可藉由水霧化法或離心力霧化法、電漿霧化法等，製造金屬AM用銅合金粉末。

【0078】又，對於如上述所得之金屬AM用銅合金粉末，亦可控制環境，適宜地施予熱處理而謀求組織的穩定化等。

再者，於本實施形態中，說明製造適合於使用了雷射的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，於本實施形態中，說明使用圖6所示的連續鑄造裝置製造銅合金鑄塊者，但不限定於此，亦可使用其他的鑄造裝置。

【0079】例如，亦可以使用圖8所示的連續鑄造裝置101。此連續鑄造裝置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之下游且供給銅熔液的餵槽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、在非氧化性環境下添加合金元素的添加手段(添加部)107、108及連續鑄造鑄模142。尚且，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。

【0080】無氧銅供給手段102係由熔解銅原料的熔解爐121、將被熔解爐121熔解而得的熔銅暫時保持的保持爐122、去除熔銅中的氧及氫之脫氣體處理裝置124及連接該等的熔液供給路105a、105b、105c所構成。

【0081】脫氣體處理裝置124係為了在其內部攪拌熔銅而具有氣體起泡裝置作為攪拌手段，例如藉由進行惰性氣體所造成的起泡等，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。此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。

【0082】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，同時在餵槽104內流動，因此促進所添加的合金元素之熔解。

[實施例]

【0083】以下，說明為了確認本發明之效果而進行確認實驗之結果。

【0084】

(本發明例)

首先，藉由實施形態所記載之製造方法，使用由4N級的高純度銅所成之銅原料，製作表1所示之組成的C18150之鑄塊。

其次，將所製作的C18150之鑄塊當作原料，藉由使用

氬氣的氣體霧化法，製作表2所示之組成的金屬AM用C18150粉末，分級成適合金屬AM的粉末床之粒度。在氣體霧化處理時的熔解溫度為1300°C之條件下進行。

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

然後，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5J/mm²之條件下，製作層合造形物之小片。

【0085】

(金屬AM用銅合金粉末的粒子表面之構造)

使用歐傑電子能譜分析法，評價構成本發明例之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子之表面的微細構造。於此分析中，從所製作的銅合金粉末中選擇分析對象的粒子，一邊從粒子之最表面以氬離子進行蝕刻，一邊分析各表面。圖2A~圖2C及圖3中顯示構成本實施形態之金屬AM用銅合金粉末的粒子之表面的歐傑電子能譜分析之結果。圖2A顯示從粒子的最表面蝕刻15分鐘後的二次電子影像。圖2B中，實線的箭頭表示Zr系析出物，虛線1的箭頭表示存在於銅結晶粒界的Cr系析出物，虛線2的箭頭表示存在於銅結晶粒上的Cr系析出物之存在例。又，圖2C中，照片中的四角框表示進行了粒子表面的半定量分析之位置。

【0086】

(金屬AM用銅合金粉末的粒子剖面之構造)

使用日本電子製剖面拋光機，製作構成本發明例之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子之剖面。使用掃描型電子顯微鏡分析法，評價構成本發明例之金屬AM用銅合金粉末的粒子之剖面的微細構造。圖4A～圖4C中顯示構成本發明例之金屬AM用銅合金粉末的粒子之剖面的結果。

【0087】

(銅合金粒子之表面中有無含Cr化合物、含Zr化合物)

藉由高角度散射環狀暗視野掃描透過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有無含Cr化合物、含Zr化合物。如圖9～圖11所示，得到觀察結果。

【0088】

(鑄塊及金屬AM用銅合金粉末之組成)

表1所示的鑄塊及本發明例之金屬AM用銅合金粉末、比較例之金屬AM用銅合金粉末中的O濃度係以惰性氣體熔解—紅外線吸收法求出，H濃度係以惰性氣體熔解—熱傳導度法求出，S濃度係以燃燒—紅外線吸收法求出。又，除銅以外，該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。

【0089】

(造形物密度)

從所製作的層合造形物之剖面與層合造形物之剖面中

被觀測的空隙佔有之面積，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，係在造形物剖面中定義計測對象的剖面積後(將此稱為評價剖面積，3.4mm見方)，確認了在此計測剖面積之內部的空隙部位後，算出評價剖面積中的空隙之佔有面積。然後，將(評價剖面積-空隙佔有面積)/評價剖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。

【0090】

(造形物之機械特性)

作為所製作的層合造形物之機械特性，對於在表2記載之條件下進行了熱處理的造形體，於室溫下依據JIS Z2244：2009測定維氏硬度(HV單位)。維氏硬度之測定荷重為10kgf。

【0091】

【表1】

	成分組成(質量比)						
	Cu	Cr (%)	Zr (%)	O (ppm)	H (ppm)	S (ppm)	雜質 (%)
銅合金鑄塊	剩餘	0.84	0.05	<10	<5	<10	<0.02

(表1所示的雜質係從雜質中排除O、H、S)

【0092】

【表 2】

金屬AM用 銅合金粉末	成分組成(質量比)							包含Cr化合物 的表面層 之厚度 (nm)	層合 造形物 造形物 密度 (%)
	Cu	Cr	Zr	O	H	S	雜質		
		(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)		
本發明例	剩餘	0.81	0.06	120	<10	<10	<0.04	1~100	99.6

(表2所示的雜質係從雜質中排除O、H、S、N)

【 0093】

【表 3】

	第1熱處理條件		第2熱處理條件		特性
	加熱溫度	保持時間	加熱溫度	保持時間	維氏硬度
	(°C)	(分鐘)	(°C)	(小時)	(HV)
本發明例	980	15	450	1.0	130

【 0094】圖 2A 及圖 2B 係將本發明之金屬 AM 用銅合金粉末的粒子表面進行 15 分鐘離子蝕刻後的歐傑電子能譜分析之結果。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的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清楚，但由於本歐傑電子能譜分析之實驗系統中的 SiO₂ 之蝕刻速率為 1.08 nm/分鐘，因此可認為 15 分鐘的離子蝕刻為大概蝕刻 15 nm 之厚度後的構造。

如圖 2A 所示，在離子蝕刻後的本發明例之金屬 AM 用銅合金粉末的粒子表面，除了銅結晶粒與銅結晶粒的粒界之外，還出現多數的島狀微細構造。再者，藉由圖 2A 與圖 2B 之比較，確認微細島狀構造源自 Cr 系析出物。又，如在圖 2B 所確認，確認 Zr 系析出物亦存在於銅結晶粒子之結晶

粒界。再者，圖 2C 係將本發明之金屬 AM 用銅合金粉末的粒子之最表面附近進行 30 分鐘離子蝕刻後的單一之銅結晶粒子之表面的歐傑電子能譜分析之結果。於圖 2C 中，確認在本發明之金屬 AM 用銅合金粉末的粒子表面之銅結晶粒子上，亦除了 Cu 以外還存在 Cr、Zr，另一方面島狀構造變難以見到。因此，存在於粒子表面之包含 Cr 系析出物的表面層，亦即具有含 Cr 化合物的 Cr 化合物層 52 之厚度，被認為是大概 1nm 至 100nm 左右之範圍。

【0095】又，如圖 3 所示，於本發明之金屬 AM 用銅合金粉末中，確認隨著從銅合金粒子之最表面向銅合金粒子之內部，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，此被認為是構成粒子本體的氧濃度之背景濃度者。另一方面，在粒子表面中所觀測的氧濃度之梯度，主要是在粉末化之步驟中發生，再者由圖 3 之結果，認為是作為大概 1nm 至 100nm 左右之範圍存在，於上述包含 Cr 系析出物的表面層之厚度的級數中，可發生氧濃度的梯度。

【0096】由圖 2A ~ 圖 2C 與圖 3 所示的結果可確認，在本發明之金屬 AM 用銅合金粉末的粒子表面中，具有源自 Cr 系析出物的含 Cr 化合物之 Cr 化合物層 52 係形成在銅結晶粒界及銅結晶上，再者確認該 Cr 化合物層 52 係成為含有 Zr 及氧的層。又，如圖 2A ~ 圖 2C、圖 3、圖 4A ~ 圖 4C 所示，本發明例之金屬 AM 用銅合金粉末，由於母相的 Cu 為主成

分，因此如此的氧係被推測主要源自銅氧化物，再者被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，本發明例之金屬AM用銅合金粉末之表面中的Cr化合物層52，被推測是一邊內包由Cr、Zr構成的化合物，一邊形成由Cu或銅氧化物、Cr、Zr的氧化物等構成的複合層。

【0097】又，由圖2A及圖2B之結果可確認，本發明之金屬AM用銅合金粉末的粒子表面中存在的Cr系析出物之尺寸大概1000nm以下。又，由圖2B之結果，認為Zr系析出物之尺寸係有比Cr系析出物之尺寸較小的傾向。如圖2B所示之結果，確認小的Zr系析出物存在於銅結晶粒界，另一方面，如圖2C所示，確認在銅結晶粒之上(銅結晶粒表面)亦存在Zr系析出物。

【0098】本發明例之金屬AM用銅合金粉末的粒子之Cr化合物層52中的源自含Cr化合物的析出物之密度，係以採用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，使用所得之影像，從每 $1\mu\text{m}^2$ 的含Cr化合物之析出物的尺寸及個數，算出含Cr化合物(Cr系析出物)之面積佔有率。

於本發明例之金屬AM用銅合金粉末的粒子之Cr化合物層52的最表面中，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。

【0099】觀察本發明例之金屬AM用銅合金粉末的粒

子之Cr化合物層52的以使用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，從粒界長度每 $1\mu\text{m}$ 的源自含Cr化合物的析出物佔有之比例，求出粒界長度每 $1\mu\text{m}$ 的線密度。於本發明例之金屬AM用銅合金粉末的粒子之Cr化合物層52中，觀察到析出物的銅結晶粒界中的線密度為59%的部位與74%的部位。

【0100】如圖9與圖10所示，由本發明之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子表面之藉由穿透型電子顯微鏡的分析結果，確認本發明之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子之表面中形成的Cr系化合物包含Cr及 Cr_2Zr (六方晶)[-21-4])。

【0101】如圖11所示，由本發明之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子表面之藉由穿透型電子顯微鏡的分析結果，確認本發明之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子之表面中形成的Zr系化合物包含 Cu_8Zr_3 (斜方晶)[21-4])。

【0102】由以上可確認，本發明之金屬AM用銅合金粉末的粒子表面，由於具有如此的微細之析出構造，因此析出物比較不凝聚，為微細且廣泛地分布於粒子表面之樣子。如此的粒子表面中的析出物之分布樣子，被認為是對於在本發明之金屬AM用銅合金粉末全體中實現均勻的雷射吸收者，具有貢獻。又，粒子表面中的如此微細的析出構造之出現，推測若雜質元素之種類與濃度升高則被阻礙，本發明中由於從高純度的銅合金原料來製造銅合金粉

末，因此被認為容易控制粒子之表面構造者。亦即，與本發明不同，使用雜質濃度高的銅合金鑄塊來製造粉末時，依賴於雜質元素之種類與各雜質元素的濃度之關係，發生銅與雜質元素、合金元素與雜質元素、或雜質元素間的複雜反應，推測會出現包含凝聚的不均勻之析出構造。如此的構造之不均勻性，被推測會造成造形物中的空隙或各種特性的惡化或偏差。

【0103】如圖4A～圖4C所示，作為銅合金粒子之剖面觀察，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。又，若與粒子表面比較，則在粒子之內部，看不到以如在粒界所見到的頻率析出Cr化合物。亦即，表示於粒子表面中，以高頻率觀測到含Cr化合物。

另一方面，如由圖4A～圖4C所代表地明示般，確認到Cr系析出物存在於金屬AM用銅合金粉末的粒子之粒子內部的粒界。此結果表示於比金屬AM用銅合金粉末的粒子之粒子表面的Cr化合物層更內部，在粒界存在有Cr系析出物。

構成本發明之金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子之粒子表面，由於與粒子內部比較下具有如此的特徵構造，因此促進雷射吸收，被認為實現造形體的高密度化或造形體的生產性提升者。

【0104】而且，如表2所示，使用由含有Cr與Zr的銅合金所成，且在構成銅合金粉末的銅合金粒子之表面中形

成具有含Cr化合物的Cr化合物層之本發明例之金屬AM用銅合金粉末進行造形時，造形物密度成為99.6%。又，測定在表2中記載之條件下進行了熱處理的造形體之維氏硬度後，確認到顯示130HV之特性。

由該等結果可確認，於構成本發明例之銅合金粉末的銅合金粒子之表面中形成具有含Cr化合物的Cr化合物層之本發明例之金屬AM用銅合金粉末中，可製造在實際使用時重要的顯著抑制空隙發生之高品質的層合造形物。

【符號說明】

【0105】

50:構成金屬AM用銅合金粉末的銅合金粒子

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 與 Zr 的銅合金所成，在構成銅合金粉末的銅合金粒子之表面形成具有含 Cr 化合物的 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 Cr 化合物層含有氧。

【請求項 3】如請求項 1 之金屬 AM 用銅合金粉末，其中含 Zr 化合物分布於前述構成銅合金粉末的銅合金粒子之表面。

【請求項 4】如請求項 1 之金屬 AM 用銅合金粉末，其中於前述構成銅合金粉末的銅合金粒子之剖面觀察中，含 Cr 化合物分布於結晶粒界。

【請求項 5】如請求項 1 之金屬 AM 用銅合金粉末，其中於前述構成銅合金粉末的銅合金粒子之剖面觀察中，含 Zr 化合物分布於結晶粒界。

【請求項 6】如請求項 1 之金屬 AM 用銅合金粉末，其中前述含 Cr 化合物含有 Cr_2Zr 。

【請求項 7】如請求項 4 之金屬 AM 用銅合金粉末，其中前述含 Cr 化合物含有 Cr_2Zr 。

【請求項 8】如請求項 3 之金屬 AM 用銅合金粉末，其中前述含 Zr 化合物含有 Cu_8Zr_3 。

【請求項 9】如請求項 5 之金屬 AM 用銅合金粉末，其中前述含 Zr 化合物含有 Cu_8Zr_3 。

【請求項10】如請求項1之金屬AM用銅合金粉末，其以雷射繞射/散射法測定的體積基準之50%累積粒徑D50為5 μm 以上120 μm 以下之範圍內。

【請求項11】如請求項1之金屬AM用銅合金粉末，其以雷射繞射/散射法測定的體積基準之10%累積粒徑D10為1 μm 以上80 μm 以下之範圍內。

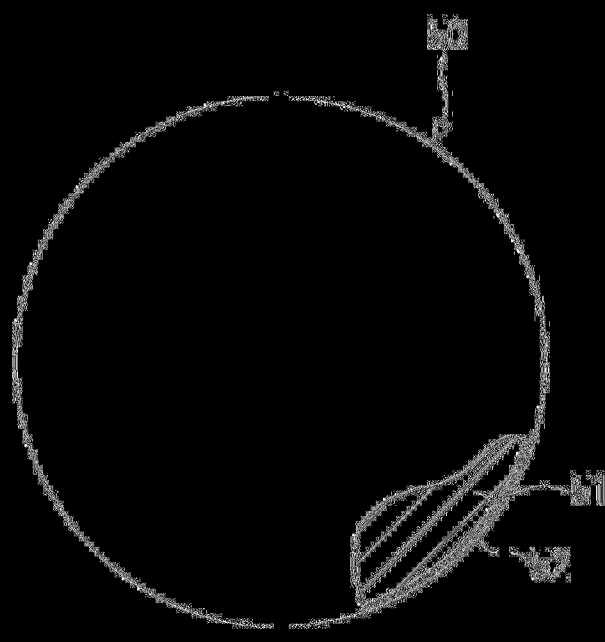
【請求項12】如請求項1之金屬AM用銅合金粉末，其以雷射繞射/散射法測定的體積基準之90%累積粒徑D90為10 μm 以上150 μm 以下之範圍內。

【請求項13】一種層合造形物之製造方法，其特徵在於具備：

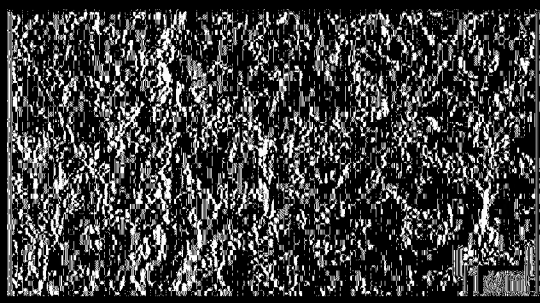
準備步驟，係準備如請求項1至12中任一項之金屬AM用銅合金粉末；及

造形步驟，係依序重複第1步驟與第2步驟而製作層合造形物，該第1步驟係形成包含前述金屬AM用銅合金粉末之粉末床，該第2步驟係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。

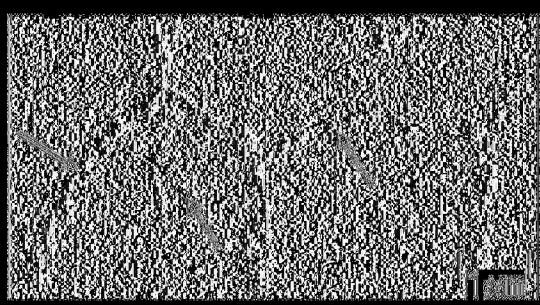
(發明圖式)



(圖 1)

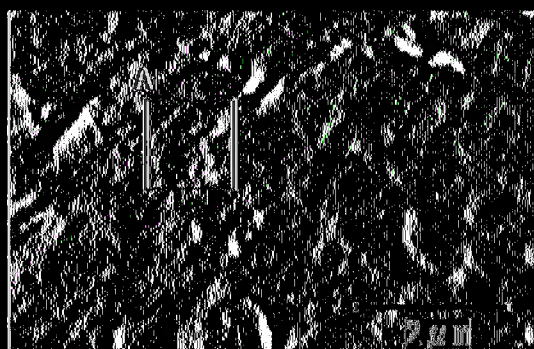


(圖 2A)



- ◀ 100%系析出物
- ◀ 100%系析出物(銻晶粒界)
- ◀ 100%系析出物(銻晶粒上)

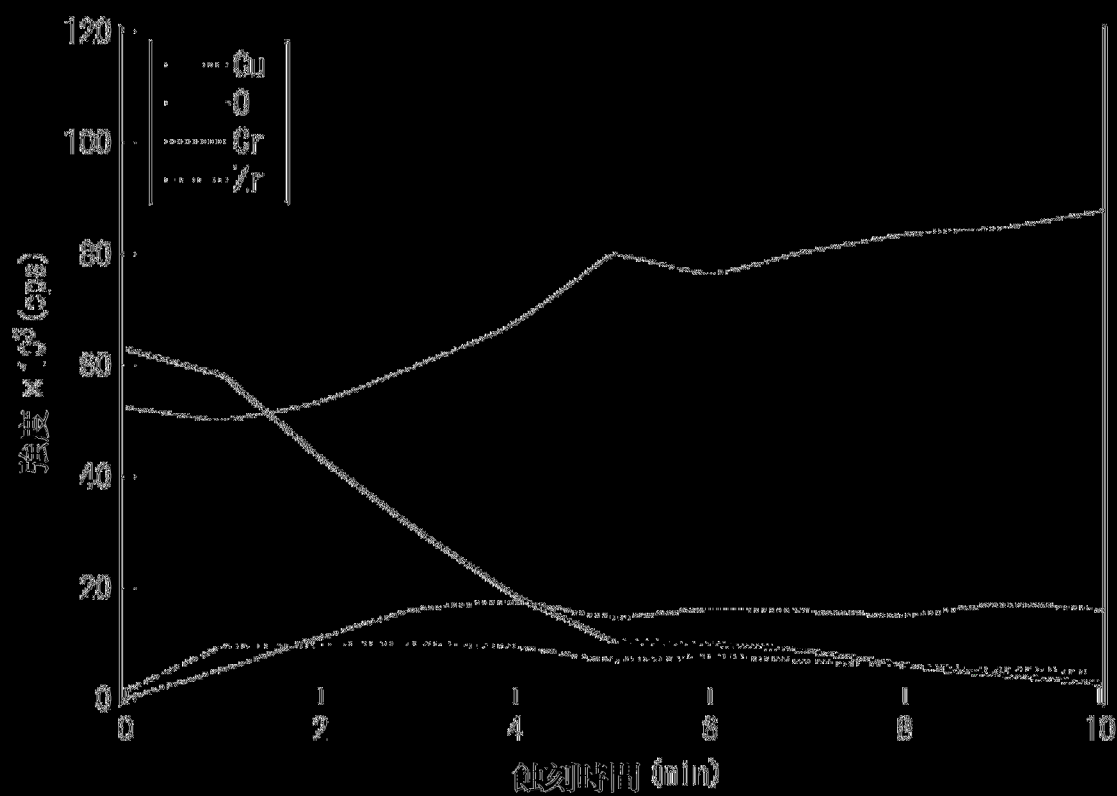
(圖 2B)



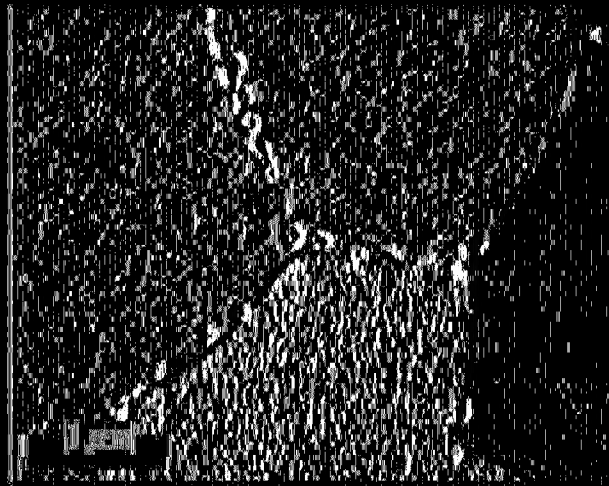
A部的半定量分析結果

O (at%)	Cr (at%)	Cu (at%)	Zr (at%)	Total (at%)
0.07	8.8	80.75	0.33	100

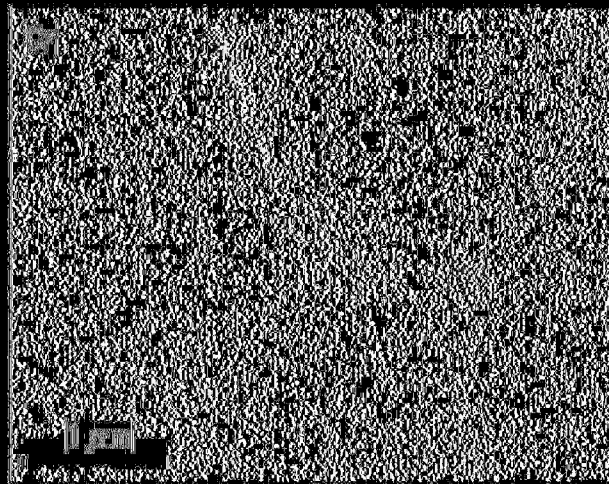
(圖 2C)



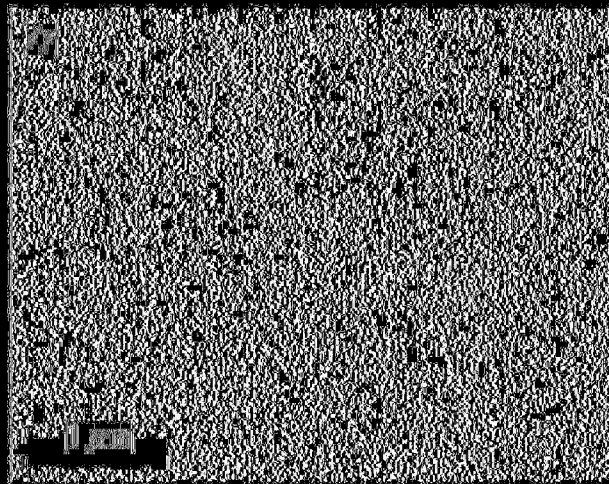
(圖 3)



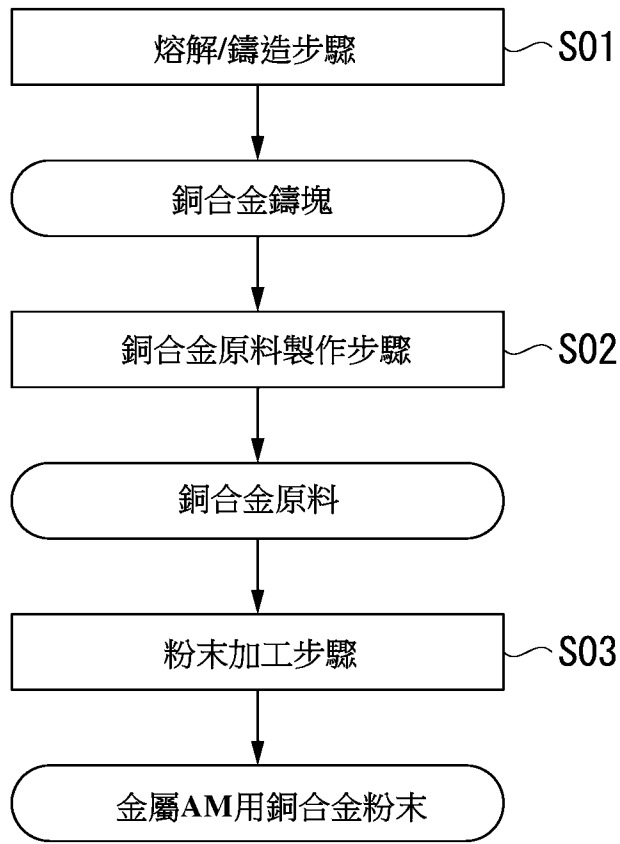
(圖 4A)



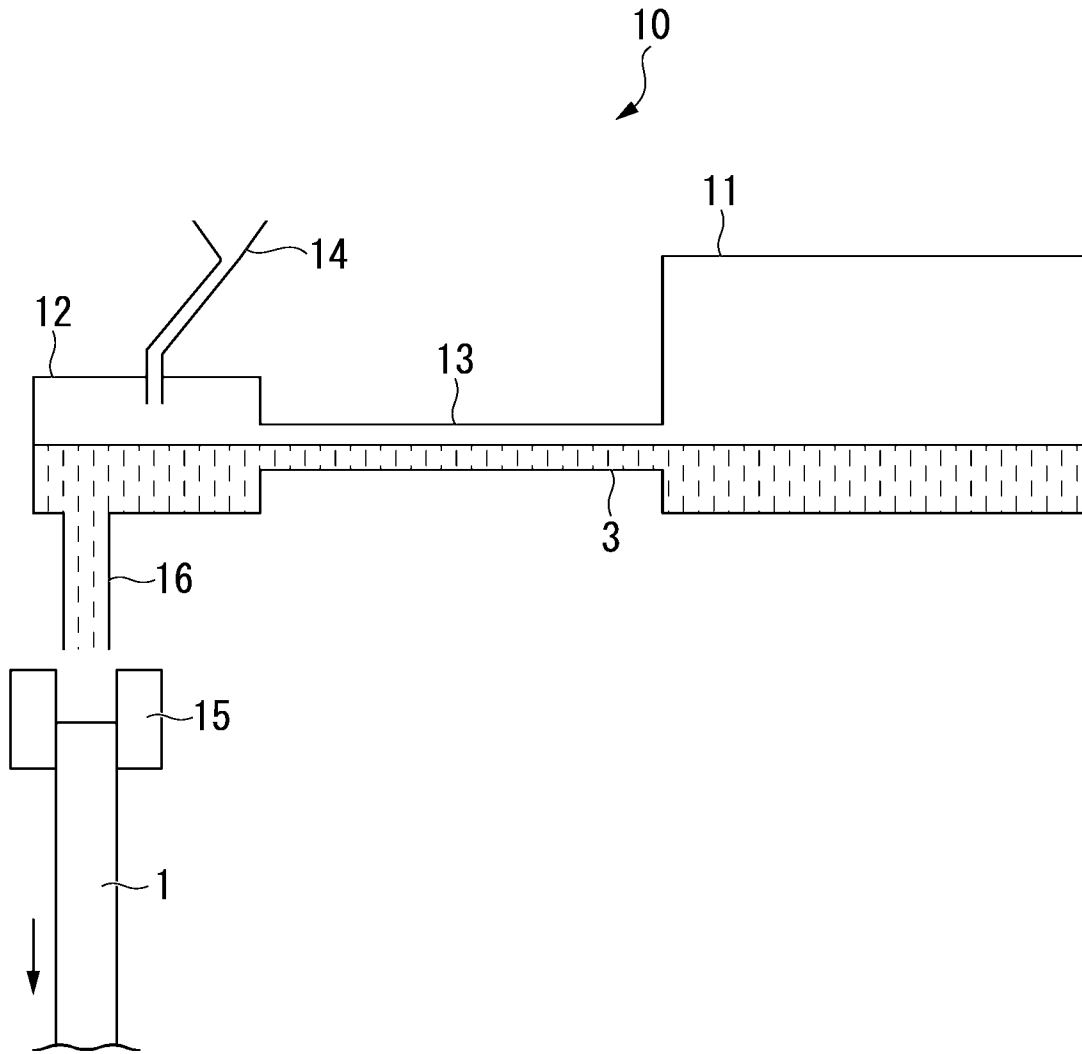
(圖 4B)



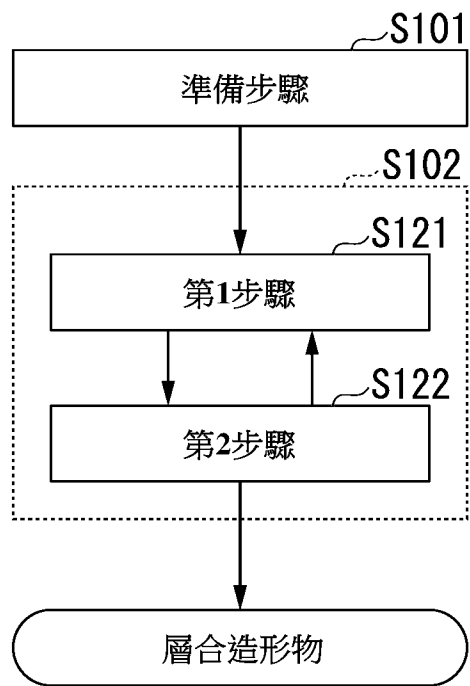
(圖 4C)



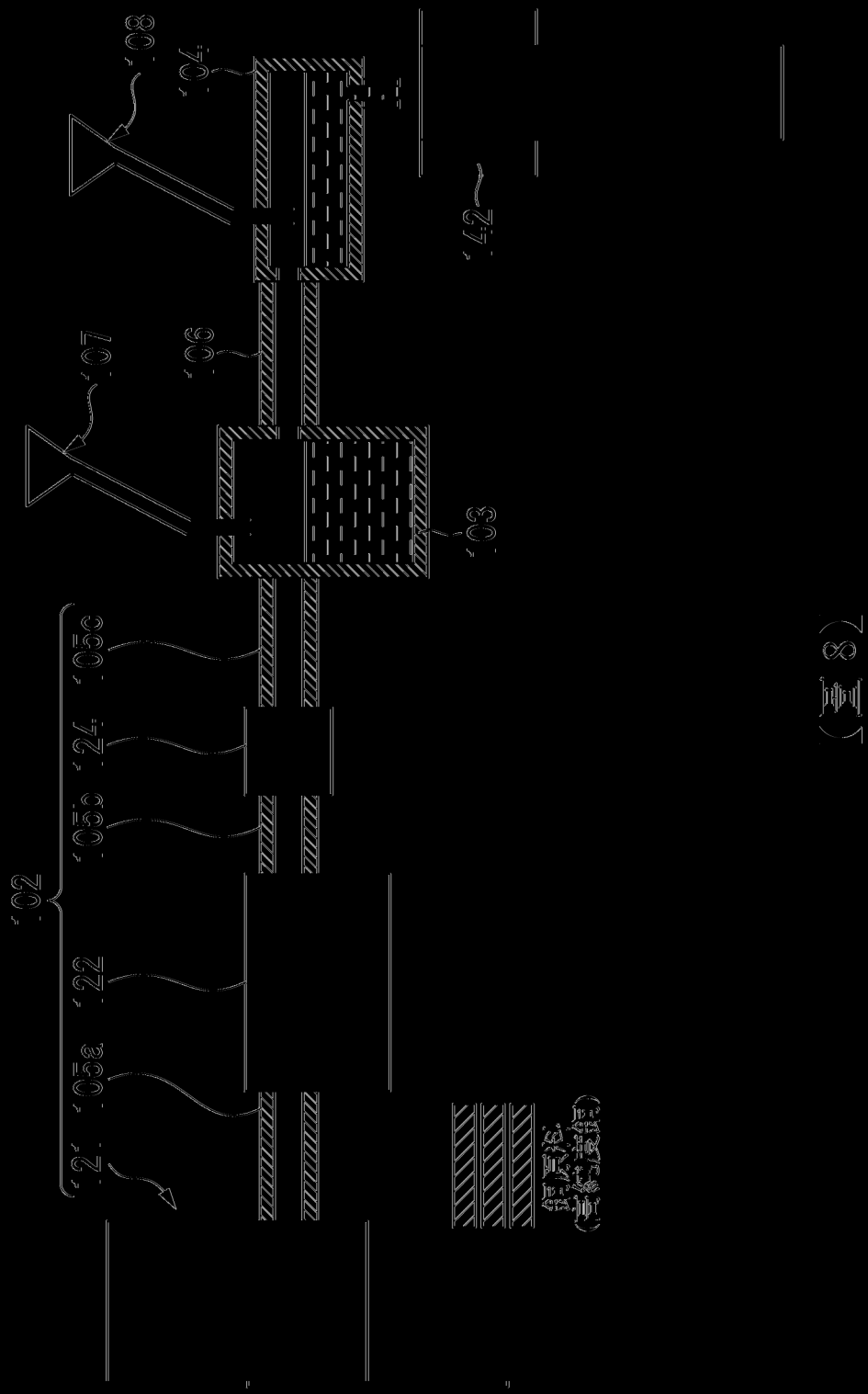
【圖 5】



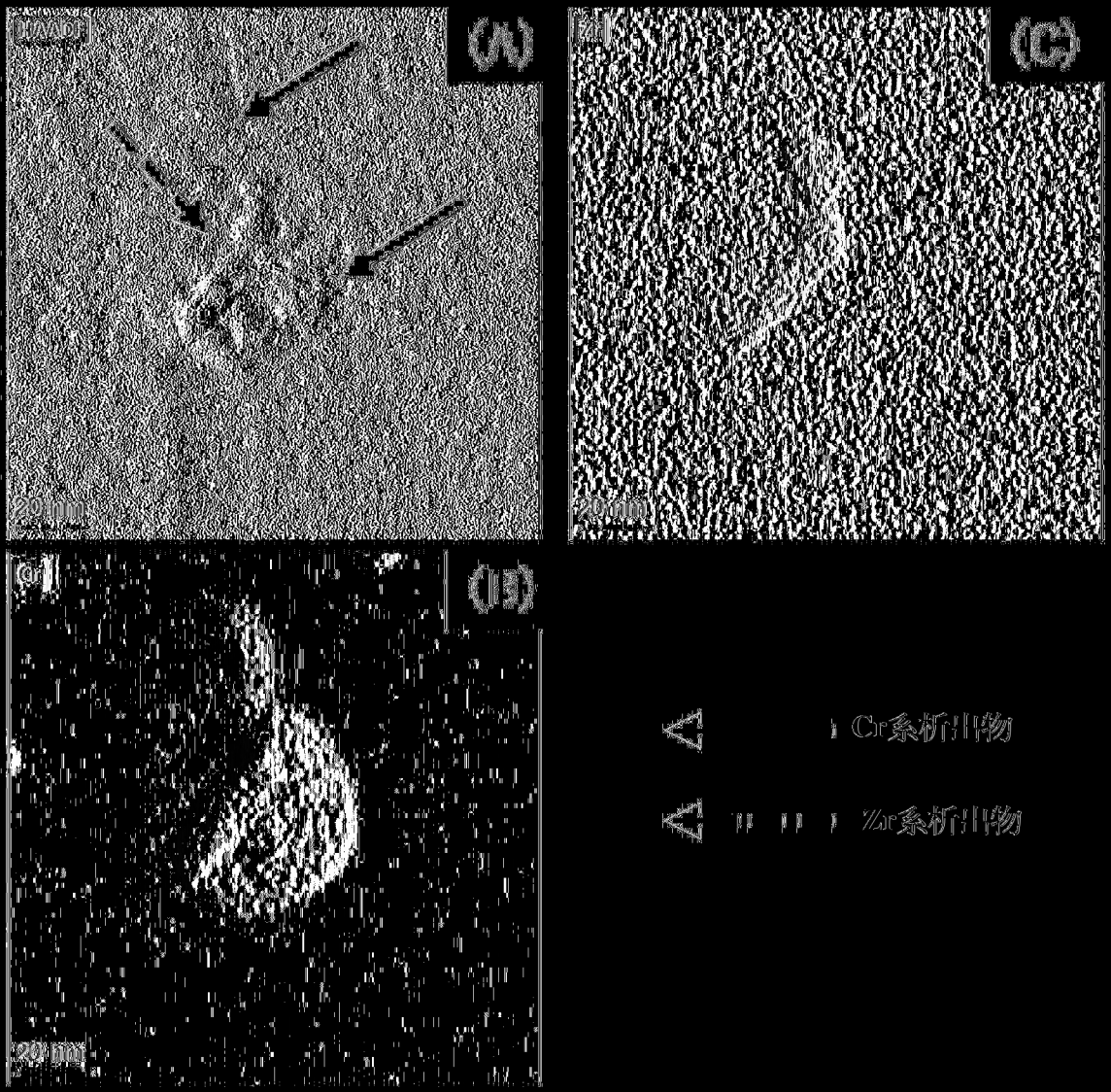
【圖 6】



【圖 7】



(圖 8)



(图 9)

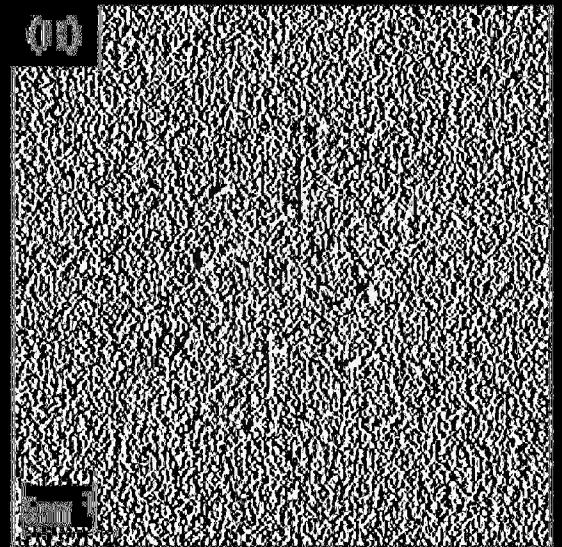
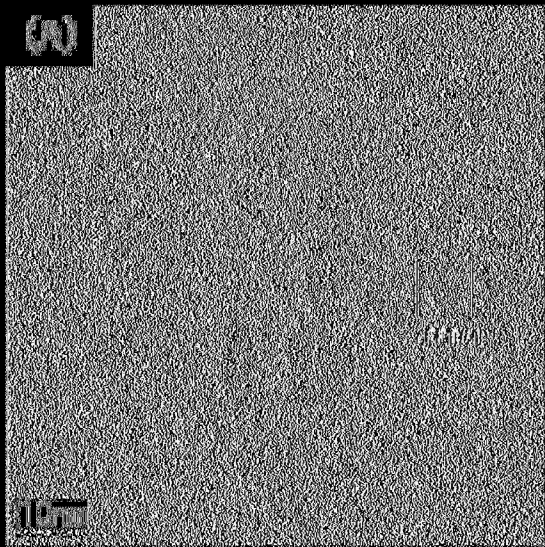


Figure 10 (continued) 10-1

(Figure 10)

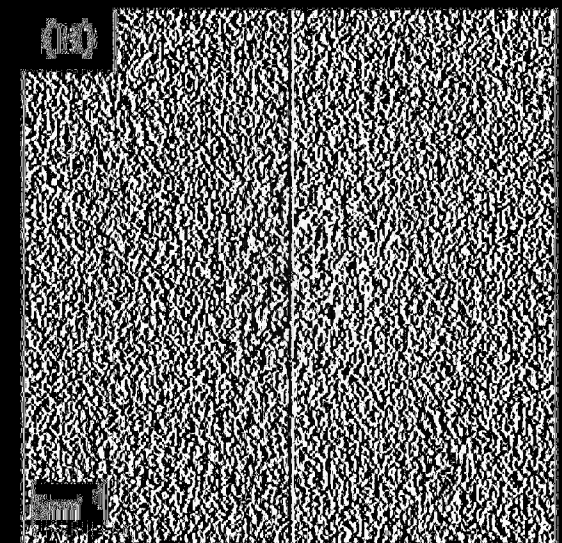
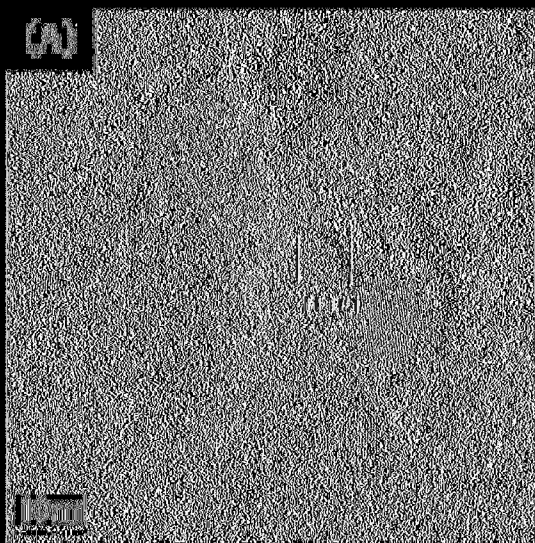


Figure 11 (continued) 11-1

(Figure 11)