(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月2日(02.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/090446 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2022.01)
B22D 11/00 (2006.01)
B22F 1/052 (2022.01)
B22F 1/16 (2022.01)
B22F 9/08 (2006.01)
B22F 10/00 (2021.01)
B22F 10/28 (2021.01)
B22F 10/34 (2021.01)
B22F 10/38 (2021.01)
B22F 10/64 (2021.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
B33Y 70/00 (2020.01)
C22C 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/038390

(22) 国際出願日： 2023年10月24日(24.10.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-169923 2022年10月24日(24.10.2022) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (**MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 Tokyo (JP).

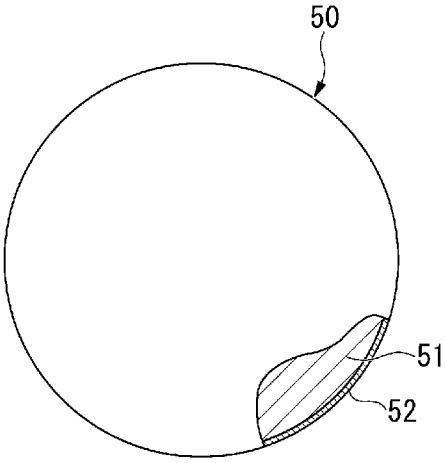
(72) 発明者: 平野 晋吾(**HIRANO Shingo**); 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 三菱マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 大久保 清之(**OKUBO Kiyoyuki**); 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 三菱マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 熊谷 訓(**KUMAGAI Satoshi**); 〒5900906 大阪府堺市堺区三宝町８丁３７４番地 三菱マテリアル株式会社 三宝製作所内 Osaka (JP). 加藤 純(**KATO Jun**); 〒3308508 埼玉県さいたま市大宮区北袋町一丁目６００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 Saitama (JP). 池田 裕明(**IKEDA Hiroaki**); 〒3308508 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 Saitama (JP). 峰 和久(**MINE Kazuhisa**); 〒3110102 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 Ibaraki (JP). 二田 伸康(**NITA Nobuyasu**); 〒3110102 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 Ibaraki (JP). 今 直誓(**KON Naochika**); 〒3110102 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 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外(**MATSUNUMA Yasushi** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: COPPER ALLOY POWDER FOR METAL ADDITIVE MANUFACTURING (AM) AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATE MOLDED ARTICLE

(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) Abstract: This copper alloy powder for metal AM is used in metal AM and is composed of a copper alloy containing Cr and Zr, wherein a Cr compound layer having a Cr-containing compound is formed on the surface of the copper alloy particles constituting the copper alloy powder.

(57) 要約：この金属ＡＭ用銅合金粉末は、金属ＡＭに用いられ、ＣｒとＺｒ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にＣｒ含有化合物を有するＣｒ化合物層が形成されている。

WO 2024/090446 A1

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

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

技術分野

[0001]　本発明は、金属アディティブ・マニュファクチャリング（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２０２２－１６９９２３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

[0002]　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。

[0003]　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

[0004] 特許文献1：特開２０１６－２１１０６２号公報

特許文献2：特開２０１９－０７０１６９号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献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).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 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。

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物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。

[0007] 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１０μｍ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。

[0008] 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ＡＭ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ＡＭ用銅合金粉末を実現することが求められてきた。

[0009] 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ＡＭ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。

[0010] 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ＡＭ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ＡＭ部品を実現したい社会的要請がある。

しかし、コーティングにより形成した材料中の成分の量を制御しながら、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。

[0011] また、金属ＡＭ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ＰＢＦ法で積層造形した場合、粉末溶融時に、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、溶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。

[0012] 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、粉末の溶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。

[0013] 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、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を目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] この課題を解決するために、本発明者らは、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。また、本発明の金属ＡＭ用銅合金粉末は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、デガス成分につながる不純物が少ないことで溶融時の欠陥発生を抑制することが期待され、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と想定される。

[0016] また、本発明の金属ＡＭ用銅合金粉末においては、銅合金粉末の粒子表面において、Ｃｒを含む析出物を銅結晶粒界及び銅結晶粒表面に形成可能であり、また、粒子表面に、これらのＣｒを含む析出物を含むＣｒ化合物層を形成可能であることが分かった。このような表面構造を有する銅合金粒子で構

成される粉末においては、このような粒子表面における微細構造により、高いレーザー吸収が実現されると想定される。

[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、ＣｒとＺｒ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にＣｒ含有化合物を有するＣｒ化合物層が形成されていることを特徴としている。

[0018] 本発明の態様１の金属ＡＭ用銅合金粉末によれば、ＣｒとＺｒ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にＣｒ含有化合物を有するＣｒ化合物層が形成されているので、粒子表面においてレーザー吸収が効率良く行われることになり、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、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することが可能となる。

[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における前記Ｃｒ化合物層が酸素を含有することが好ましい。

本発明の態様２の金属ＡＭ用銅合金粉末によれば、銅合金粒子の表面に形成された前記Ｃｒ化合物層が酸素を含有するため、粒子表面においてレーザー吸収がさらに効率良く行われることになり、また、金属ＡＭ用銅合金粉末の変質を抑制でき、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、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、前記銅合金はＺｒを含有しており、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面にＺｒ含有化合物が分布し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、前記銅合金はＺｒが含有し、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面にＺｒ含有化合物が分布しているので、銅合金粉末を構成する粒子表面においてレーザー吸収がさらに効

率良く行われることになり、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、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することが可能となる。

[0021] 本発明の態様４は、態様１から態様３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、結晶粒界にＣｒ含有化合物が分布していることが好ましい。

本発明の態様４の金属ＡＭ用銅合金粉末によれば、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の断面観察において、結晶粒界にＣｒ含有化合物が分布しているので、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。

[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、前記銅合金はＺｒを含有しており、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の断面観察において、結晶粒界にＺｒ含有化合物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、前記銅合金がＺｒを含有し、銅合金粉末を構成する銅合金粒子の断面観察において、結晶粒界にＺｒ含有化合物が分布しているので、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Ｃｒ含有化合物がCr_2Zrを含有し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、前記Ｃｒ含有化合物がCr_2Zr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、ボ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。

[0024] 本発明の態様７は、態様３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Ｚｒ含有化合物がCu_8Zr_3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Ｚｒ含有化合物がCu_8Zr_3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、ボ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] 本発明の態様８は、態様１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、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、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。

[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１０％累積粒子径Ｄ１０が１μｍ以上８０μｍ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。

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９０％累積粒子径Ｄ９０が１０μｍ以上１５０μｍ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の積層造形物の製造方法は、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、を備えることが好ましい。

[0029] 本発明の態様１１の積層造形物の製造方法によれば、態様１から態様８のいずれか一つの金属ＡＭ用銅合金粉末を用いているので、積層造形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することが可能となる。

発明の効果

[0030] 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。

図面の簡単な説明

[0031] [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粒子の表面のオージェ電子分光分析結果を示す図であり、最表面から１５分エッチング後の粒子表面の二次電子像である。

[図2B]本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する粒子の表面のオージェ電子分光分析結果を示す図であり、粒子表面の元素マッピング合成像である

[図2C]本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する粒子の表面のオージェ電子分光分析結果を示す図であり、最表面から３０分エッチング後の粒子表面の半定量分析の結果である。

[図3]本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する粒子の表面のオージェ電子分光分析により得られたＣｕ、Ｏ、Ｃｒ、Ｚｒの強度デプスプロファ

イルの一例である。

[図4A]本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末（Ｃ１８１５０）の粒子断面に対する走査型電子顕微鏡分析結果であり、二次電子像である。

[図4B]本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末（Ｃ１８１５０）の粒子断面に対する走査型電子顕微鏡分析結果であり、Ｃｒの元素マッピング像である。

[図4C]本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末（Ｃ１８１５０）の粒子断面に対する走査型電子顕微鏡分析結果であり、Ｚｒの元素マッピング像である。

[図5]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6]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鋳造装置の概略説明図である。

[図7]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。

[図8]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他の連続鋳造装置の概略説明図である。

[図9]本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末の銅合金粒子の粒界析出物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。（Ａ）ＨＡＡＤＦ像、（Ｂ）Ｃｒマッピング、（Ｃ）Ｚｒマッピング。（Ａ）において矢印はＣｒ系析出物とＺｒ系析出物を示す。

[図10]本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末の粒界部の析出物の透過型電子顕微鏡法による分析結果の一例であって、（Ａ）明視野像、（Ｂ）高速フーリエ変換図形（（Ａ）の四角い枠の部分の分析結果。Cr_2Zr（Ｈｅｘａｇｏｎａｌ）［－２１－４］）である。

[図11]本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末の粒界部の析出物の透過型電子顕微鏡法による分析結果の一例であって、（Ａ）明視野像、（Ｂ）高速フ

ーリエ変換図形（（Ａ）の四角い枠の部分の分析結果。Cu_8Zr_3（Ｏｒｔｈｏｒｈｏｍｂｉｃ）［２１－４］）である。

発明を実施するための形態

[0032] 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。

[0033] 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、ＣｒとＺｒを含有する銅合金で構成されており、図１に示すように、粒子表面にＣｒ含有化合物を有するＣｒ化合物層５２が形成されている。

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を含有する銅合金からなる粒子本体５１と、この粉末本体５１の外周面（或いは表層）に形成されたＣｒ化合物層５２と備えたものとされ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用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面（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。

[0034] Ｃｒ化合物層５２に含有されるＣｒ含有化合物としては具体的にはCr_2Zrが挙げられる。また、Ｃｒ化合物層５２においては、Ｃｒが単体で存在していてもよい。

[0035] また、図３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においては、Ｃｒ化合物層５２は、粒子本体５１を構成する元素の酸化物を有することが好ましい。

[0036] また、金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子表面のＣｒ化合物層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、Ｃｒ化合物層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、Ｃｒ化合物層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。

[0037] Ｃｒ化合物層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を含む析出物であるＣｒ含有化合物（Ｃｒ系析出物）を含有する層であることが好ましい。Ｃｒ化合物層５２において、Ｃｒ含有化合物は、ドット状の析出物としてＣｒ化合物層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。Ｃｒ化合物層５２において、Ｃｒ含有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Ｃｒ化合物層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、Ｃｒ含有化合物は、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。

[0038] Ｃｒ化合物層５２において、Ｃｒ含有化合物が粒子本体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Ｃｒ含有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。

[0039] Ｃｒ化合物層５２の厚みは、SiO_2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、Ｃｒ含有化合物を示すＣｒマッピング像を得て、クロム（Ｃｒ）の強度デプスプロファイル

（図３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）の強度（cps）が、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）の強度（cps）が減少しなくなるまで又は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＝Ｃｒ化合物層５２の厚み、として算出できる。

[0040] 一例として、図２Ａ～図２Ｃ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を含む化合物からなるＣｒ含有化合物が分散していることが確認される。なお、このＣｒ含有化合物は、結晶粒界および結晶粒内の両方に分散している。

なお、本実施形態においては、Ｃｒ化合物層５２に存在するＣｒ系析出物由来のＣｒ含有化合物の粒子表面に沿った直径又は長径が１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の範囲内とされていることが好ましい。Ｃｒ含有化合物の粒子表面に沿った直径又は長径は、８００ｎｍ以下であってもよく、５００ｎｍ以下であってもよく、３００ｎｍ以下であってもよく、１００ｎｍ以下であってもよく、８０ｎｍ以下であってもよい。また、Ｃｒ含有化合物の粒子表面に沿った直径又は長径の下限値は、５ｎｍ以上であってもよく、１０ｎｍ以上であってもよく、上限値は９０ｎｍ以下であってもよく、８０ｎｍ以下であってもよい。

[0041] ここで、Ｃｒ含有化合物の粒子表面に沿った直径又は長径は、Ｃｒ含有化合物が粒子本体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含有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ＰＨＩ７００xi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。

[0042] 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含有化合物由来の析出物が分散している場合、Ｃｒ化合物層

５２におけるＣｒ含有化合物由来の析出物の密度は、Ｃｒ化合物層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。

[0043] Ｃｒ化合物層５２におけるＣｒ含有化合物由来の析出物の密度は、Ｃｒ化合物層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、１μｍ^{2}あたりのＣｒ含有化合物の析出物のサイズ及び個数から、Ｃｒ含有化合物（Ｃｒ系析出物）の面積占有率を算出して得ることが出来る。

[0044] Ｃｒ化合物層５２におけるＣｒ含有化合物由来の析出物が粒子本体５１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５１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、Ｃｒ含有化合物由来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。

Ｃｒ化合物層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１μｍあたりをＣｒ含有化合物由来の析出物が占める割合から、粒界長さ１μｍ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。

[0045] また、図３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においては、断面観察の結果、粒子本体５１の内部の結晶粒界に、Ｃｒを含む化合物からなるＣｒ含有化合物が分散している。

なお、本実施形態においては、粒子の断面観察の結果、粒子本体５１の内部の結晶粒界に観察されるＣｒ含有化合物の直径又は長径が１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の範囲内とされていることが好ましい。

[0046] ここで、本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末の銅合金粒子５０を構成する銅合金は、合金元素として、Ｃｒを０．５質量％以上１．５質量％以下の範囲内で含有することが好ましい。

なお、Ｃｒの含有量の下限は０．６質量％以上であることがさらに好まし

く、０．７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１．４質量％以下であることがさらに好ましく、１．３質量％以下であることがより好ましい。

さらに、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５０を構成する銅合金は、Ｃｒ以外の合金元素を含有していてもよい。

なお、金属ＡＭ用銅合金粉末の銅合金粒子５０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）。

[0047] このとき、図２Ａ～図２Ｃに示すように、粒子本体５１の表面にＺｒ含有化合物（Ｚｒ系析出物）が分布していることが好ましい。また、図３に示すように、銅合金粒子５０の断面観察において、粒子本体５１の内部の結晶粒界にＺｒ含有化合物が分布していることが好ましい。

また、Ｚｒ含有化合物はＣｒ化合物層５２内に分散されていてもよい。

[0048] 粒子本体５１の表面に分布しているＺｒ含有化合物として、具体的にはCu_8Zr_3が挙げられる。

[0049] なお、合金元素として、ＣｒとＺｒを含有する銅合金としては、例えば、Ｃｒを０．５質量％以上１．５質量％以下の範囲内、Ｚｒを０．０２質量％以上０．２質量％以下の範囲内、残部が銅及び不純物からなる組成（いわゆるＣ１８１５０に相当する組成）のものが挙げられる。

本実施形態において、合金元素とは、Ｃｒ及びＺｒ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。

[0050] また、金属ＡＭ用銅合金粉末の銅合金粒子５０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５０を構成する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、Ｓｉ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｎｉ、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。なお、合金以外の添加元素および不純物元素は、Ｓｉ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｎｉ、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。

ここで、金属ＡＭ用銅合金粉末の銅合金粒子５０を構成する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。

[0051] 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。

[0052] 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。

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。

[0053] 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５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。

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。

[0054] （溶解・鋳造工程Ｓ０１）

まず、所定組成の銅合金鋳塊を製造する。溶解・鋳造工程Ｓ０１においては、溶解工程、合金元素添加工程、連続鋳造工程を有している。ここで、本実施形態においては、図６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シュ１２と、溶解炉１１とタンディシュ１２とをつなぐ連結樋１３と、タンディシュ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。

[0055] 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（溶解工程）。

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グレード（９９．９９ｍａｓｓ％）以上の高純度銅であるが、５Ｎグレード（９９．９９９ｍａｓｓ％）以上の高純度銅であることがさらに好ましく、６Ｎ（９９．９９９９ｍａｓｓ％）以上の高純度銅であることがより好ましい。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。

[0056] 連結樋１３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１２に供給する。連結樋１３は溶解炉１１とタンディッシュ１２との間に配置され、銅溶湯３は非酸化性雰囲気の連結樋１３内を通過する。

また、タンディッシュ１２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１１、連結樋１３、タンディッシュ１２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。

[0057] そして、タンディッシュ１２においては、銅溶湯３に対して添加部１４を用いて合金元素（Ｃｒ及びＺｒ等）を適宜添加する（合金元素添加工程）。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１２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。

[0058] 得られた銅合金溶湯を、注湯ノズル１６を介して連続鋳造鋳型１５に注入し、銅合金鋳塊１を連続的に製造する（連続鋳造工程）。

なお、本実施形態では、断面円形の銅合金鋳塊を製造するものとしている。

[0059] ここで、本実施形態では、得られた銅合金鋳塊１においては、Ｏ濃度が１０ｍａｓｓｐｐｍ以下、Ｈ濃度が５ｍａｓｓｐｐｍ以下とされている。

なお、得られた銅合金鋳塊１においては、Ｓ濃度が１５ｍａｓｓｐｐｍ以下とされていることが好ましい。

さらに、得られた銅合金鋳塊１においては、合金元素以外の添加元素および不純物元素の含有量は合計で０．０４ｍａｓｓ％以下であることが好ましい。

[0060] （銅合金原料作製工程Ｓ０２）

次に、溶解・鋳造工程Ｓ０１で得られた銅合金鋳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Ｓ０２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Ｓ０２においては、まず、断面円形の銅合金鋳塊を加熱し、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７００℃以上１０００℃以下の範囲内とすることが好ましい。

[0061] 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－２００℃から２００℃の範囲内とすることが好ましく、特に常温が好ましい。

[0062] 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１０ｍａｓｓｐｐｍ以下、Ｈ濃度が５ｍａｓｓｐｐｍ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１５ｍａｓｓｐｐｍ以下であることが好ましい。

さらに、得られた銅合金原料における合金元素以外の添加元素および不純

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。

[0063]（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。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。

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。

[0064] 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等の合金元素が不純物元素（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、Ｃｒ含有化合物１５を生成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等の合金元素が不純物（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、Ｃｒ含有化合物１５を生成させることが可能となる。

[0065] 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。

なお、Ｏ濃度は９００ｍａｓｓｐｐｍであることが好ましいが、２７００ｍａｓｓｐｐｍ以下程度であってもよい。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。

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。

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以下であることが望ましい。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を含まない値で（又は０を超える値）あってよい。

[0066] 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、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、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。

[0067] 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７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層を形成する第１工程Ｓ１２１と粉末層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層を形成する第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、ボイドなどの構造欠陥が少なく、機械的特性に優れている。

[0068] 以上のような構成とされた本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末によれば、金属ＡＭ用銅合金粉末の銅合金粒子５０がＣｒを含有する銅合金からな

り、粒子本体５１の表面にＣｒ含有化合物を有するＣｒ化合物層５２が形成されているので、粒子表面においてレーザー吸収が効率良く行われることになり、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、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することが可能となる。

[0069] 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５０において、Ｃｒ化合物層５２が酸素を含有する場合には、粒子表面においてレーザー吸収がさらに効率良く行われることになり、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、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することが可能となる。

[0070] また、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５０において、粒子本体５１を断面観察した際に、結晶粒界にＣｒ含有化合物が分布している場合には、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。

[0071] ここで、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５０において、粒子本体５１を構成する銅合金がＺｒを含有しており、粉末本体５１の表面にＺｒ含有化合物が分布している場合には、粒子表面においてレーザー吸収がさらに効率良く行われることになり、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、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することが可能となる。

[0072] また、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５０において、粒子本体５１を構成する銅合金がＺｒを含有しており、粒子本体５１を断面観察した際に、結晶粒界にＺｒ含有化合物が分布している場合には、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。

[0073] さらに、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５μｍ以上１２０μｍ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。

[0074] 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１μｍ以上８０μｍ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。

[0075] 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１０μｍ以上１５０μｍ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。

[0076] 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、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することが可能となる。

[0077] 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、水アトマイズ法や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。

[0078] また、上述のように得られた金属ＡＭ用銅合金粉末に対し、雰囲気を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。

また、本実施形態では、図６に示す連続鋳造装置を用いて銅合金鋳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、その他の鋳造装置を用いてもよい。

[0079] 例えば、図８に示す連続鋳造装置１０１を用いてもよい。この連続鋳造装置１０１は、最上流部に配置された無酸素銅供給手段（銅溶湯供給部）１０２と、その下流に配置された加熱炉１０３と、加熱炉１０３の下流に配置されて銅溶湯が供給されるタンディシュ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とタンディシュ１０４とをつなぐ樋１０６と、非酸化性雰囲気で合金元素を添加する添加手段（添加部）１０７，１０８と、連続鋳造鋳型４２と、を備えている。なお、無酸素銅供給手段１０２、加熱炉１０３、タンディッシュ１０４、溶湯供給路１０５ａ，１０５ｂ，１０５ｃおよび樋１０６は、それぞれの内部を非酸化性雰囲気としている。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

また、タンディシュ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

[0083] 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。

[0084] （本発明例）

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Ｃ１８１５０の鋳塊を作製した。

次に、作製したＣ１８１５０の鋳塊を原料として、アルゴンガスを用いるガスアトマイズ法によって、表２に示す組成の金属ＡＭ用Ｃ１８１５０粉末を作製し、金属ＡＭ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。

本発明例の金属ＡＭ用Ｃ１８１５０粉末について、マイクロトラック社製ＭＴ３３００ＥＸIIを用いた粒径分布測定を行った結果、体積基準の１０％累積粒子径が１９μｍ、５０％累積粒子径が３０μｍ、９０％累積粒子径が４９μｍの粒度分布となった。

そして、本発明例の金属ＡＭ用Ｃ１８１５０粉末を用い、市販のレーザーＰＢＦ装置を用いてエネルギー密度を５Ｊ／ｍｍ^{2}の条件で、積層造形物の小片を作製した。

[0085] （金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子表面の構造）

本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面の微細構造を、オージェ電子分光分析法を用いて評価した。この分析においては、作製した銅合金粉末の中から分析対象の粒子を選択し、粒子の最表面からアルゴ

ンイオンでエッチングしながら各表面を分析した。本実施形態である金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する粒子の表面のオージェ電子分光分析の結果を図２Ａ～図２Ｃ、及び図３に示す。図２Ａは、粒子の最表面から１５分間エッチングした後の二次電子像を示す。図２Ｂにおいて、実線の矢印がＺｒ系析出物、点線１の矢印が銅結晶粒界に存在するＣｒ系析出物、点線２の矢印が銅結晶粒上に存在するＣｒ系析出物の存在例を示す。また、図２Ｃにおいて、写真中の四角枠は粒子表面の半定量分析を行った位置を示す。

[0086]（金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子断面の構造）

本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の断面を、日本電子製クロスセクションポリッシャーを用いて作製した。本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する粒子の断面の微細構造を、走査型電子顕微鏡分析法を用いて評価した。金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する粒子の断面の結果を図４Ａ～図４Ｃに示す。

[0087]（銅合金粒子の表面におけるＣｒ含有化合物、Ｚｒ含有化合物の有無）

高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法及び透過型電子顕微鏡法により、本発明例の金属ＡＭ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Ｃｒ含有化合物、Ｚｒ含有化合物の有無を確認した。図９～図１１に示すように観察結果を得た。

[0088]（鋳塊および金属ＡＭ用銅合金粉末の組成）

表１に示す鋳塊、および、本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末、比較例の金属ＡＭ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て求めた。

[0089]（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。３．４ｍｍ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。

[0090]（造形物の機械的特性）

作製した積層造形物の機械的特性として、表２に記載の条件で熱処理を行った造形体について、室温においてビッカース硬度（ＨＶ単位）をＪＩＳＺ２２４４：２００９に準じて測定した。ビッカース硬度の測定荷重は１０ｋｇｆとした。

[0091] [表1]

	成分組成(質量比)						
	Cu	Cr (%)	Zr (%)	O (ppm)	H (ppm)	S (ppm)	不純物 (%)
銅合金鋳塊	残	0.84	0.05	<10	<5	<10	<0.02

（表１で示す不純物は不純物からＯ，Ｈ，Ｓを除く。）

[0092] [表2]

金属AM用銅合金粉末	成分組成(質量比)							Cr化合物を含む表面層の厚み (nm)	積層造形物 造形物密度 (%)
	Cu	Cr	Zr	O	H	S	不純物		
		(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)		
本発明例	残	0.81	0.06	120	<10	<10	<0.04	1～100	99.6

（表２で示す不純物は不純物からＯ，Ｈ，Ｓ，Ｎを除く。）

[0093] [表3]

	第1熱処理条件		第2熱処理条件		特性
	加熱温度	保持時間	加熱温度	保持時間	ﾋﾞｯｶｰｽ硬度
	(℃)	(分)	(℃)	(時間)	(HV)
本発明例	980	15	450	1.0	130

[0094] 図２Ａ及び図２Ｂ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$Ｏ_2$のエッチングレートは１．０８ｎｍ／分であることから、１５分間のイオンエッチングは概ね１５ｎｍの厚みをエッチングした後の構造であると考えられる。

図２Ａに示すように、イオンエッチングした後の本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子表面には、銅結晶粒と銅結晶粒の粒界に加え、多数のアイランド状の微細な構造が出現した。更に、図２Ａと図２Ｂとの比較により、微細なアイランド状の構造はＣｒ系析出物に由来することが確認された。また、図２Ｂで確認されるように、銅結晶粒子の結晶粒界にＺｒ系析出物も存在することが確認された。さらに、図２Ｃは、本発明の金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子の最表面近傍を３０分間イオンエッチングした後の単一の銅結晶粒子の表面のオージェ電子分光分析の結果である。図２Ｃでは、本発明の金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子表面の銅結晶粒子上にも、Ｃｕ以外にＣｒ、Ｚｒが存在していることが確認される一方、アイランド状の構造が見えにくくなった。従って、粒子表面に存在するＣｒ系析出物を含む表面層、即ちＣｒ含有化合物を有するＣｒ化合物層５２の厚みは概ね１ｎｍから１００ｎｍ程度の範囲であると考えられる。

[0095] また、図３に示すように、本発明の金属ＡＭ用銅合金粉末においては、銅合金粒子の最表面から銅合金粒子の内部に向かうに従い、酸素濃度が低くなっていることが確認された。本質的に、本発明の金属ＡＭ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３の結果から概ね１ｎｍから１００ｎｍ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。

[0096] 図２Ａ～図２Ｃと図３に示した結果より、本発明の金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子表面には銅結晶粒界および銅結晶上にＣｒ系析出物由来のＣｒ含有化合物を有するＣｒ化合物層５２が形成されており、さらにこのＣｒ化合物層５２はＺｒ及び酸素を含有する層となっていることが確認された。また、図２Ａ～図２Ｃ、図３、図４Ａ～図４Ｃに示すように、本発明例の金属ＡＭ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ＡＭ用銅合金粉末の表面におけるＣｒ化合物層５２は、Ｃｒ、Ｚｒ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、Ｚｒ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。

[0097] また、図２Ａ及び図２Ｂの結果より、本発明の金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子表面に存在するＣｒ系析出物のサイズは概ね１０００ｎｍ以下となっていることが確認された。また、図２Ｂの結果より、Ｚｒ系析出物のサイズは、Ｃｒ系析出物のサイズはよりも小さい傾向があると考えられた。図２Ｂに示す結果より、小さなＺｒ系析出物が銅結晶粒界に存在していることが確認され、一方、図２Ｃに示すように、銅結晶粒の上（銅結晶粒表面）にもＺｒ系析出物が存在していることが確認された。

[0098] 本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子のＣｒ化合物層５２におけるＣｒ含有化合物由来の析出物の密度は、Ｃｒ化合物層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、１μｍ^{2}あたりのＣｒ含有化合物の析出物のサイズ及び個数から、Ｃｒ含有化合物（Ｃｒ系析出物）の面積占有率を算出した。

本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子のＣｒ化合物層５２の最表面では、析出物の密度が面積率１６％である箇所と、面積率２８％である箇所が観察された。

[0099] 本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子のＣｒ化合物層５２のアルバック

・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１μｍあたりをＣｒ含有化合物由来の析出物が占める割合から、粒界長さ１μｍ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Ｃｒ化合物層５２では、析出物の銅結晶粒界における線密度が５９％である箇所と、７４％である箇所が観察された。

[0100] 図９と図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透過型電子顕微鏡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Ｃｒ系化合物は、Ｃｒ及びCr_2Zr（Ｈｅｘａｇｏｎａｌ）［－２１－４］）を含むことが確認された。

[0101] 図１１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透過型電子顕微鏡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Ｚｒ系化合物は、Cu_8Zr_3（Ｏｒｔｈｏｒｈｏｍｂｉｃ）［２１－４］）を含むことが確認された。

[0102] 以上より、本発明の金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子表面は、このような微細な析出構造を有するため、析出物が比較的凝集することなく、粒子表面に微細かつ広く分布している様子が確認された。このような粒子表面における析出物の分布の様子は、本発明の金属ＡＭ用銅合金粉末全体に渡って均一なレーザー吸収を実現することに貢献すると考えられる。また、粒子表面におけるこのような微細な析出構造の出現は、不純物元素の種類と濃度が高まると阻害されると推測され、本発明においては高純度の銅合金原料から銅合金粉末を製造しているため、粒子の表面構造が制御しやすいものと考えられる。すなわち、本発明と異なり、不純物濃度が高い銅合金鋳塊を用いて粉末を製造した場合、不純物元素の種類と各不純物元素の濃度の関係に依存して、銅と不純物元素、合金元素と不純物元素、または不純物元素間の複雑な反応が生じ、凝集を含む不均一な析出構造が出現すると推測される。このような構造の不均一性は、造形物中のボイドや各種特性の悪化やばらつきにつながると推測される。

[0103] 図４Ａ～図４Ｃに示すように、銅合金粒子の断面観察として本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する粒子の内部においては、共通して銅結晶粒界にＣｒ含有化合物の析出が確認された。また、粒子表面と比較すると、粒子の内部においては、粒界に見られるような頻度でＣｒ含有化合物の析出は見られなかった。すなわち、粒子表面においては、Ｃｒ含有化合物が高頻度で観測されることを示している。

一方、図４Ａ～図４Ｃにより代表的に明示されるように、金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子の粒子内部の粒界にはＣｒ系析出物の存在が確認された。この結果は、金属ＡＭ用銅合金粉末の粒子の粒子表面のＣｒ化合物層より内部においては、粒界にＣｒ系析出物が存在していることを示している。

本発明の金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する銅合金粒子の粒子表面は、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ものと考えられた。

[0104] そして、表２に示すように、ＣｒとＺｒ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にＣｒ含有化合物を有するＣｒ化合物層が形成されている本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末を用いて造形した場合、造形物密度は９９．６％となった。また、表２に記載の条件で熱処理を行った造形体のビッカース硬度を測定したところ、１３０ＨＶの特性を示すことを確認した。

これら結果から、本発明例の銅合金粉末を構成する銅合金粒子の表面にＣｒ含有化合物を有するＣｒ化合物層が形成されている本発明例の金属ＡＭ用銅合金粉末においては、実使用に重要となるボイドの発生が顕著に抑制された高品位な積層造形物を製造可能であることが確認された。

符号の説明

[0105] ５０　金属ＡＭ用銅合金粉末を構成する銅合金粒子

５１　粒子本体

５２　Ｃｒ化合物層

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、

Ｃｒと Ｚｒ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にＣｒ含有化合物を有するＣｒ化合物層が形成され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Ｃｒ化合物層が酸素を含有す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にＺｒ含有化合物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。

[請求項4] 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、結晶粒界にＣｒ含有化合物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。

[請求項5] 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、結晶粒界にＺｒ含有化合物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。

[請求項6] 前記Ｃｒ含有化合物がCr_2Zrを含有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7] 前記Ｃｒ含有化合物がCr_2Zrを含有してい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8] 前記Ｚｒ含有化合物がCu_8Zr_3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] 前記Ｚｒ含有化合物がCu_8Zr_3を含有していることを特徴とする請求項５に記載の金属ＡＭ用銅合金粉末。

[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。

[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。

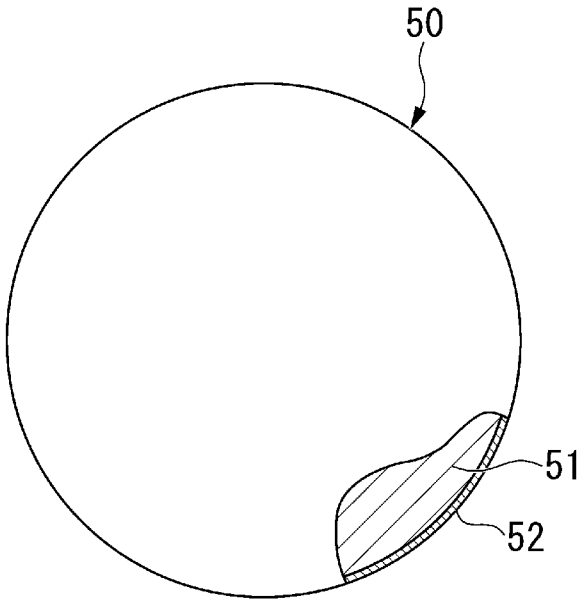
［請求項12］　レーザー回折・散乱法にて測定された体積基準の９０％累積粒子径Ｄ９０が１０μｍ以上１５０μｍ以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項１に記載の金属ＡＭ用銅合金粉末。

［請求項13］　請求項１から請求項１２のいずれか１項に記載の金属ＡＭ用銅合金粉末を準備する準備工程と、

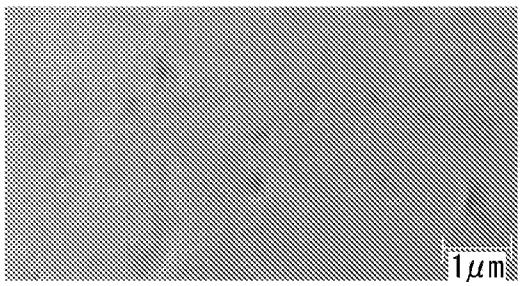
前記金属ＡＭ用銅合金粉末を含む粉末床を形成する第１工程と前記粉末床において所定位置の前記金属ＡＭ用銅合金粉末を固化させて造形床を形成する第２工程とを順次繰り返して積層造形物を作製する造形工程と、

を備えることを特徴とする積層造形物の製造方法。

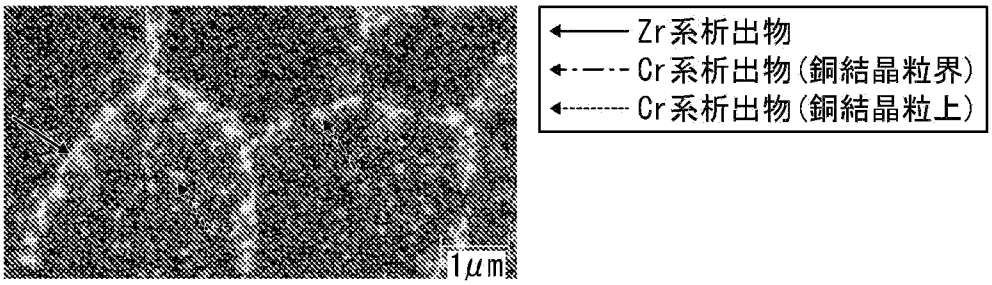
[図1]



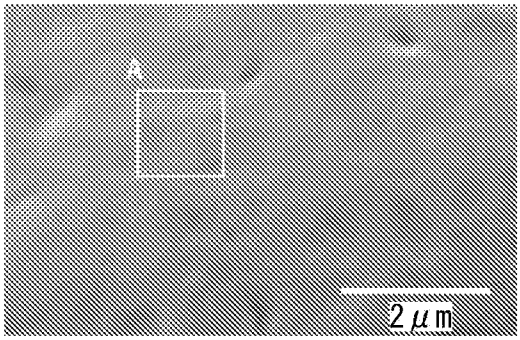
[図2A]



[図2B]



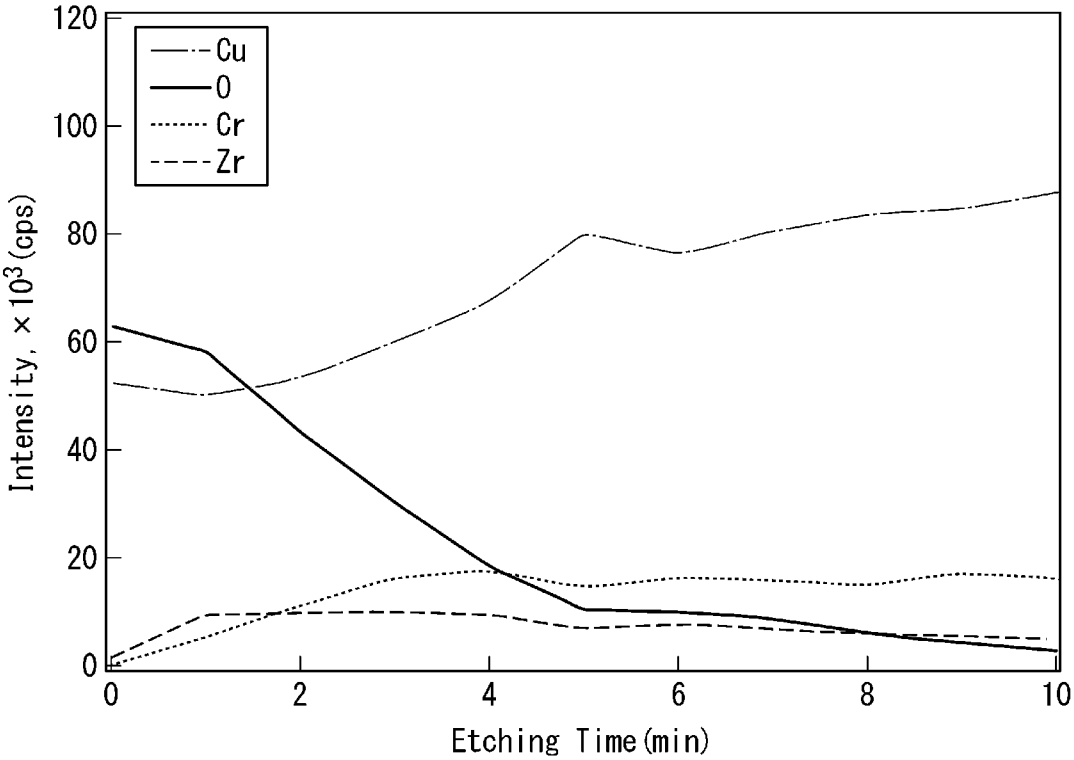
[図2C]



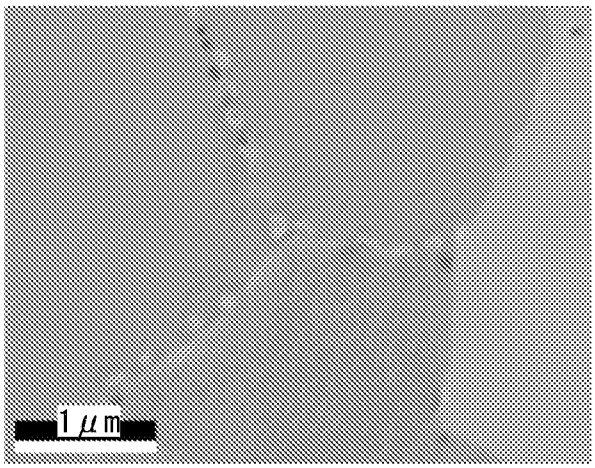
A部の半定量分析結果

O (at%)	Cr (at%)	Cu (at%)	Zr (at%)	Total (at%)
0.02	8.9	90.75	0.33	100

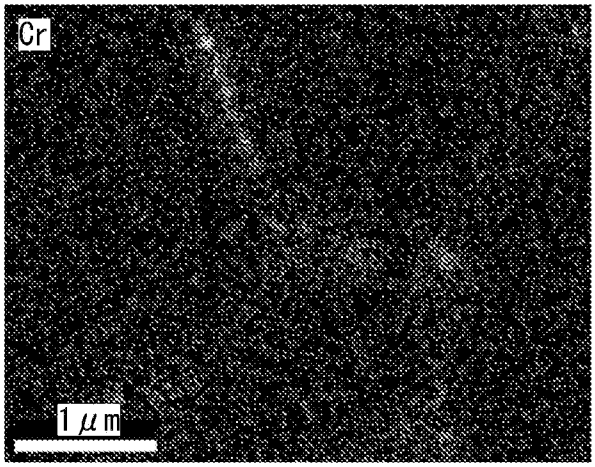
[図3]



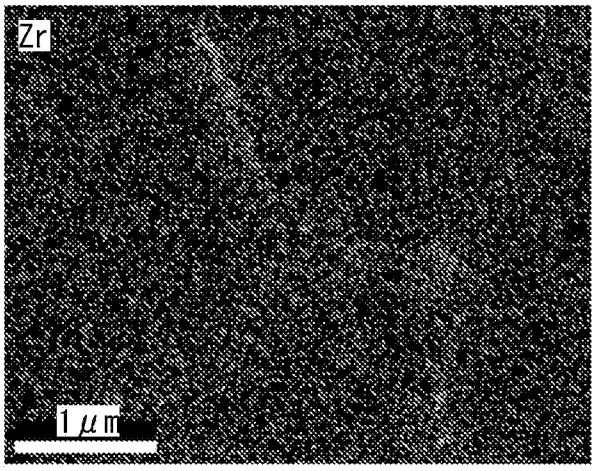
[図4A]



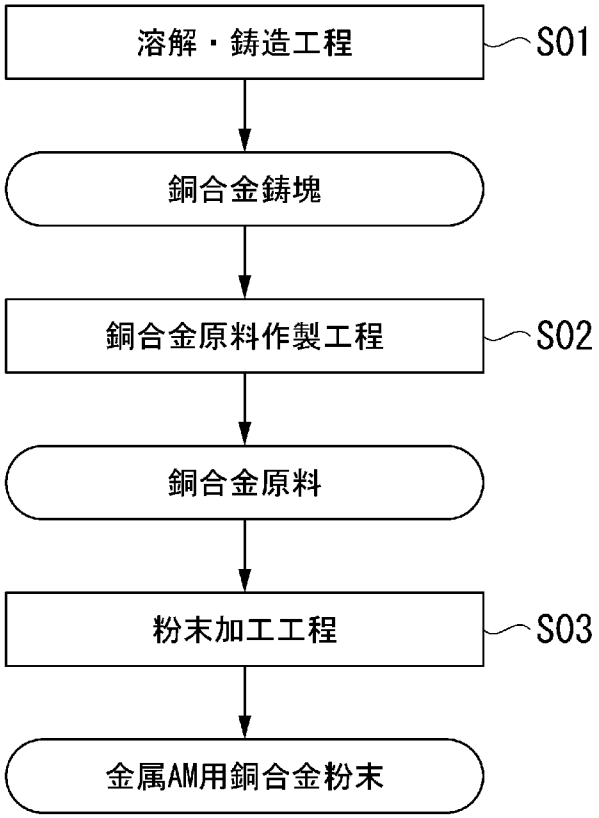
[図4B]



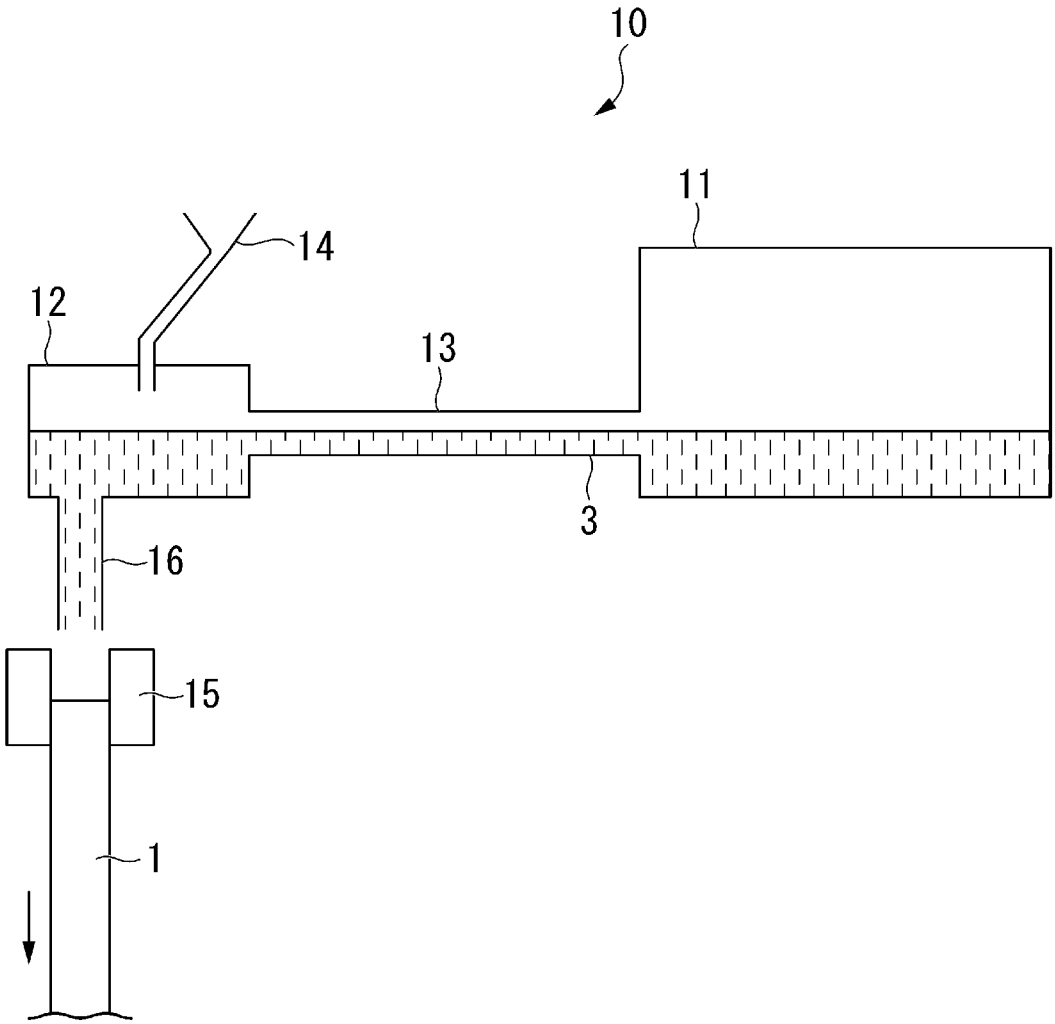
[図4C]



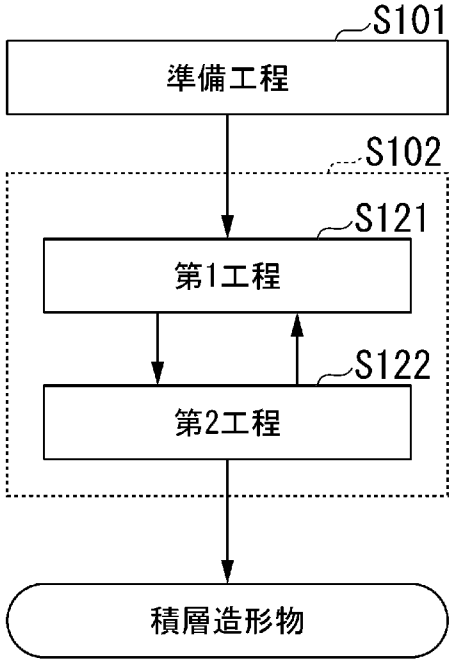
[図5]


溶解・鋳造工程
S01
銅合金鋳塊
銅合金原料作製工程
S02
銅合金原料
粉末加工工程
S03
金属AM用銅合金粉末

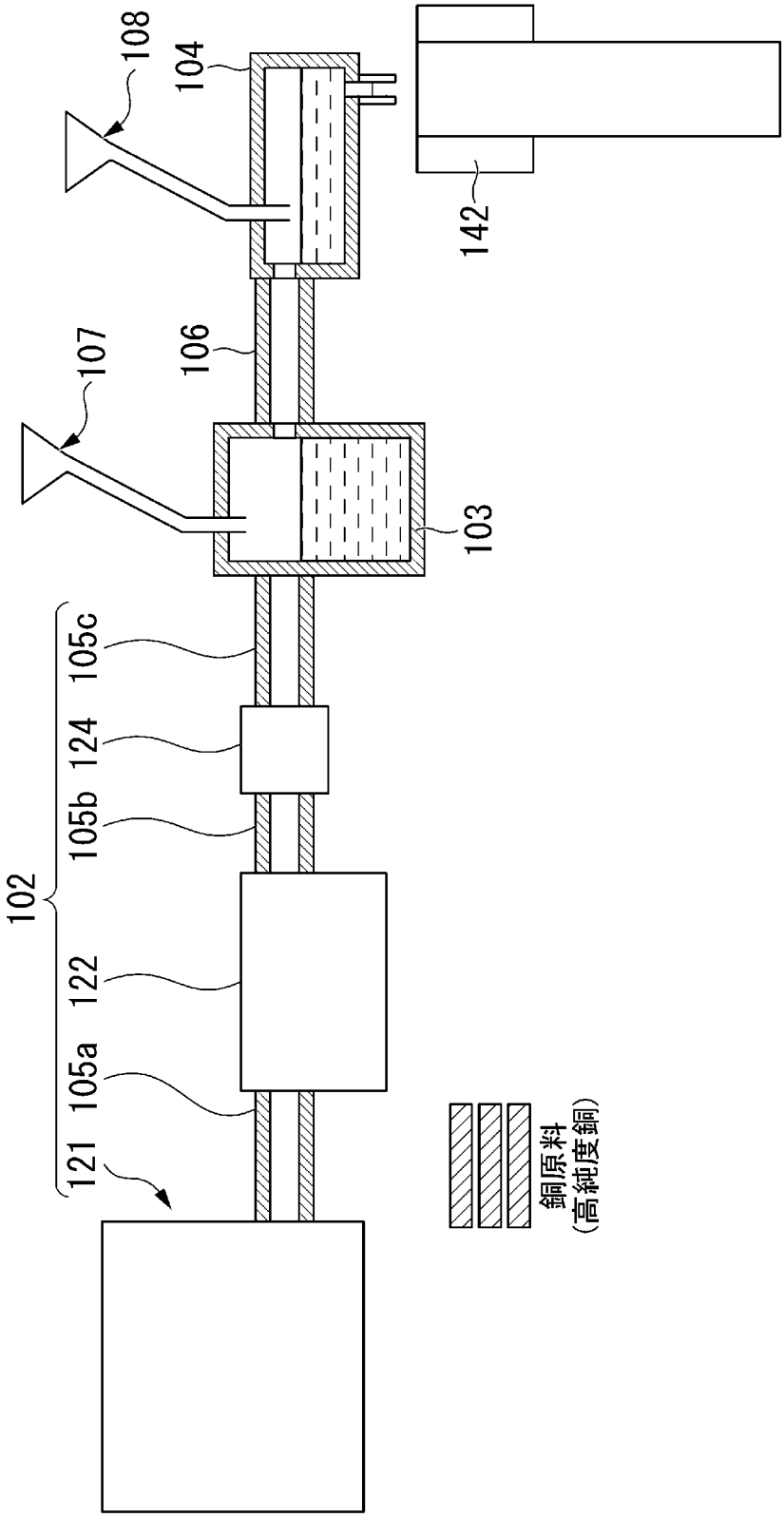
[図6]


10
11
14
12
13
3
16
15
1

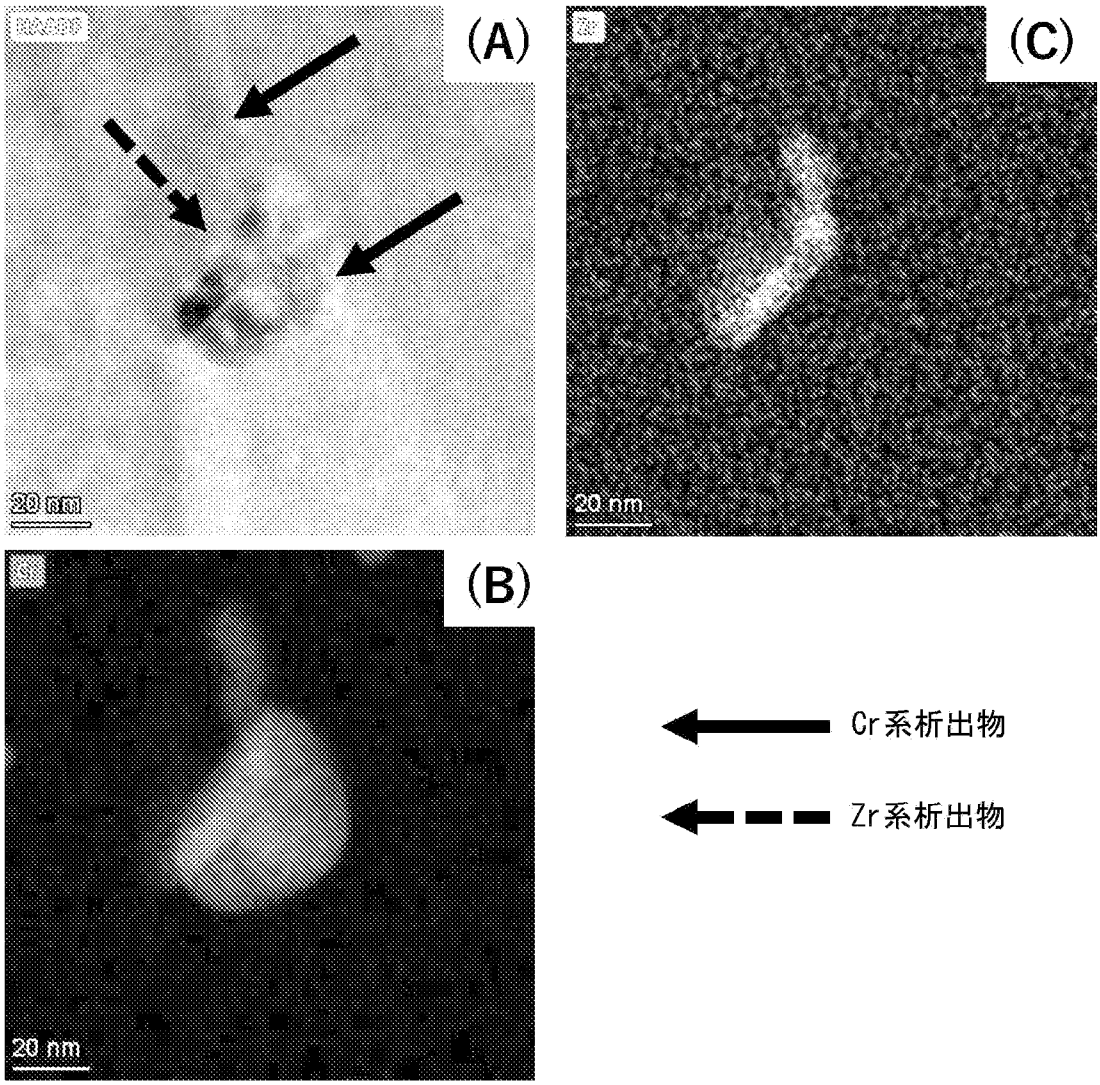
[図7]



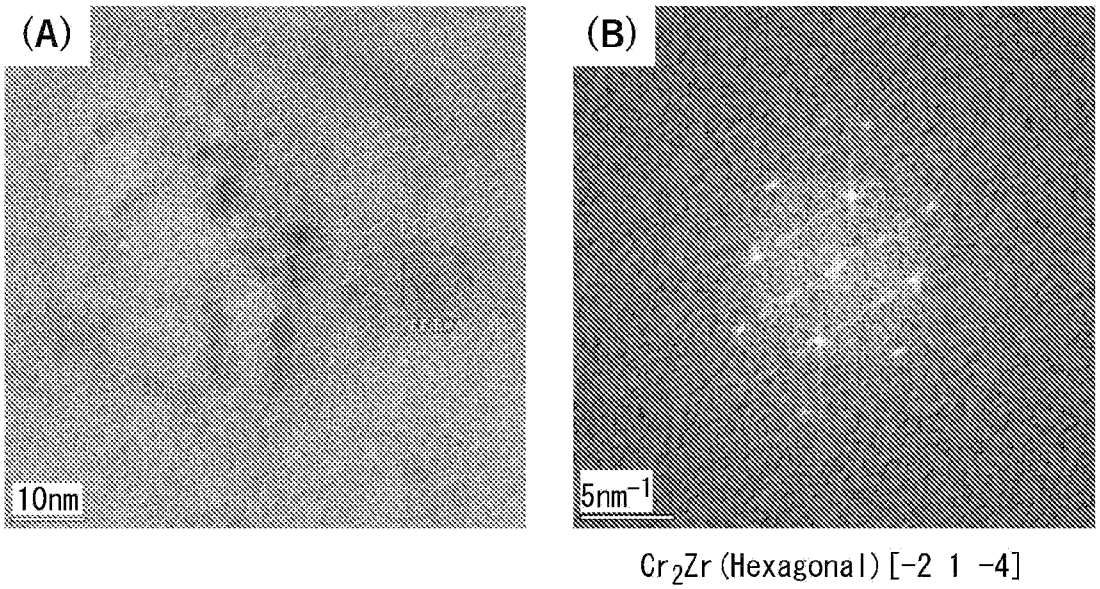
[図8]



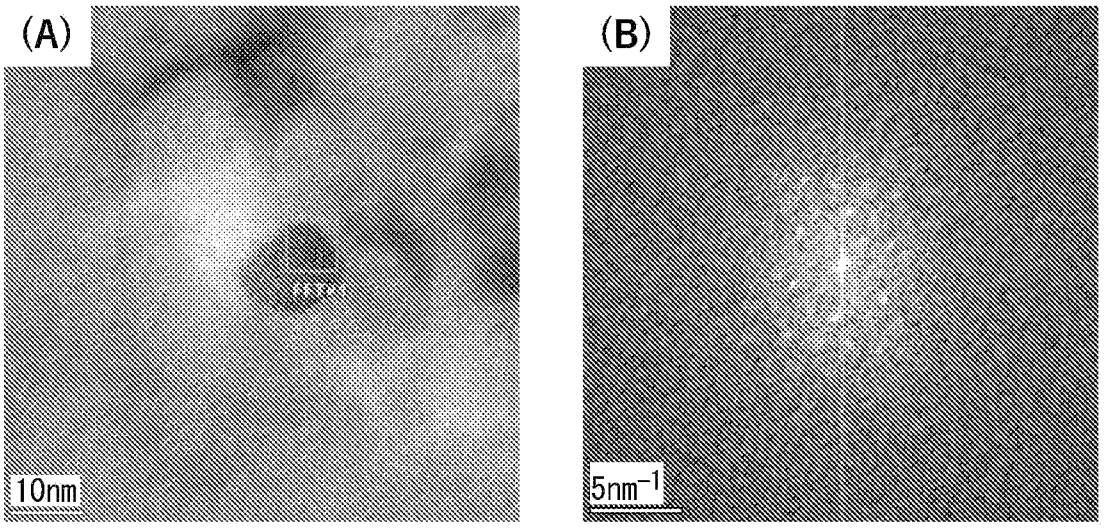
[図9]


(A)
20 nm
(C)
20 nm
(B)
20 nm
Cr系析出物
Zr系析出物

[図10]


(A)
10nm
(B)
5nm⁻¹
Cr2Zr (Hexagonal) [-2 1 -4]

[図11]



Cu_8Zr_3(Orthorhombic)[2 1 -4]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/038390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 1/00(2022.01)i; ***B22D 11/00***(2006.01)i; ***B22F 1/052***(2022.01)i; ***B22F 1/16***(2022.01)i; ***B22F 9/08***(2006.01)i; ***B22F 10/00***(2021.01)i; ***B22F 10/28***(2021.01)i; ***B22F 10/34***(2021.01)i; ***B22F 10/38***(2021.01)i; ***B22F 10/64***(2021.01)i; ***B33Y 10/00***(2015.01)i; ***B33Y 70/00***(2020.01)i; ***C22C 9/00***(2006.01)i

FI: B22F1/00 L; B22D11/00 D; B22F1/052; B22F1/16; B22F9/08 A; B22F10/00; B22F10/28; B22F10/34; B22F10/38; B22F10/64; B33Y10/00; B33Y70/00; C22C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F1/00; B22D11/00; B22F1/052; B22F1/16; B22F9/08; B22F10/00; B22F10/28; B22F10/34; B22F10/38; B22F10/64; B33Y10/00; B33Y70/00; C22C9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111676386 A (SHAANXI SIRUI ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 18 September 2020 (2020-09-18) claims 1-6, paragraphs [0001], [0030]-[0057], fig. 1-2	1-13
Y	JP 2015-132008 A (KOBE STEEL LTD) 23 July 2015 (2015-07-23) claims 1-2, paragraphs [0003], [0005], [0011]-[0043], tables 1-3, fig. 1	1-13
Y	WO 2019/239655 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 19 December 2019 (2019-12-19) claims 1-16, paragraphs [0012], [0019]-[0045], table 1	10-12
A		1-9, 13
Y	CN 112391556 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 23 February 2021 (2021-02-23) claims 1-10, paragraphs [0004], [0043]-[0076], fig. 1-3	10-12
A		1-9, 13

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 November 2023	**12 December 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/038390

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-186429 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 19 November 2020 (2020-11-19) entire text	1-13
A	JP 2020-059913 A (NTT DATA ENG SYSTEMS CORP) 16 April 2020 (2020-04-16) entire text	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/038390

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 111676386 A	18 September 2020	(Family: none)	
JP 2015-132008 A	23 July 2015	US 2015/0200033 A1 claims 1-2, paragraphs [0006]-[0008],[0015]-[0043], tables 1-3, fig. 1 CN 104775048 A DE 102014019153 A1 KR 10-2015-0085482 A	
WO 2019/239655 A1	19 December 2019	(Family: none)	
CN 112391556 A	23 February 2021	(Family: none)	
JP 2020-186429 A	19 November 2020	(Family: none)	
JP 2020-059913 A	16 April 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/038390

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B22F 1/00(2022.01)i; B22D 11/00(2006.01)i; B22F 1/052(2022.01)i; B22F 1/16(2022.01)i; B22F 9/08(2006.01)i; B22F 10/00(2021.01)i; B22F 10/28(2021.01)i; B22F 10/34(2021.01)i; B22F 10/38(2021.01)i; B22F 10/64(2021.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i; C22C 9/00(2006.01)i

FI: B22F1/00 L; B22D11/00 D; B22F1/052; B22F1/16; B22F9/08 A; B22F10/00; B22F10/28; B22F10/34; B22F10/38; B22F10/64; B33Y10/00; B33Y70/00; C22C9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B22F1/00; B22D11/00; B22F1/052; B22F1/16; B22F9/08; B22F10/00; B22F10/28; B22F10/34; B22F10/38; B22F10/64; B33Y10/00; B33Y70/00; C22C9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	CN 111676386 A (SHAANXI SIRUI ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 18.09.2020 (2020-09-18) 請求項1-6, 段落[0001],[0030]-[0057], 図1-2	1-13
Y	JP 2015-132008 A (株式会社神戸製鋼所) 23.07.2015 (2015-07-23) 請求項1-2, 段落[0003],[0005],[0011]-[0043], 表1-3, 図1	1-13
Y	WO 2019/239655 A1 (古河電気工業株式会社) 19.12.2019 (2019-12-19) 請求項1-16, 段落[0012],[0019]-[0045], 表1	10-12
A		1-9,13
Y	CN 112391556 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 23.02.2021 (2021-02-23) 請求項1-10, 段落[0004],[0043]-[0076], 図1-3	10-12
A		1-9,13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
24.11.2023	12.12.2023

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

中西　哲也 4E 1191

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/038390

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2020-186429 A (三菱マテリアル株式会社) 19.11.2020 (2020-11-19) 全文	1-13
A	JP 2020-059913 A (株式会社エヌ・ティ・ティ・データ・エンジニアリングシステムズ) 16.04.2020 (2020-04-16) 全文	1-13

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/038390

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 111676386 A	18.09.2020	（ファミリーなし）	
JP 2015-132008 A	23.07.2015	US 2015/0200033 A1 請求項1-2，段落[0006]-[0008],[0015]-[0043]，表1-3，図1 CN 104775048 A DE 102014019153 A1 KR 10-2015-0085482 A	
WO 2019/239655 A1	19.12.2019	（ファミリーなし）	
CN 112391556 A	23.02.2021	（ファミリーなし）	
JP 2020-186429 A	19.11.2020	（ファミリーなし）	
JP 2020-059913 A	16.04.2020	（ファミリーなし）	