

金属3Dプリンタ用Cu合金粉末の造形性に及ぼす 添加元素の影響

Effects of additive elements on molding of Cu alloy in metal additive manufacturing

久世 哲嗣*1 前田 壮一郎*2 永富 裕一*2 柳谷 彰彦*3

Tetsuji KUSE, Soichiro MAEDA, Yuichi NAGATOMI and Akihiko YANAGITANI

Synopsis: In recent metal additive manufacturing industry, Cu and its alloys have attracted more attention owing to their high electrical conductivity. Since the laser absorption rate of Cu is much lower than those of Fe-based alloys and Ni-alloys at the wavelength of 1064 nm of Yb fiber laser widely used in laser additive manufacturing, pure Cu powder with relatively large thermal conductivity is thought to be difficult to obtain high relative density by laser additive manufacturing.

The purpose of this study is to develop a Cu alloy which enables both of high relative density and high electrical conductivity by laser additive manufacturing.

In this study, the effects of Zr addition to Cu on relative density and conductivity in built were investigated, and Cu-0.8%Zr showed good combination of relative density, 99%, and electrical conductivity, about 90% of pure Cu, in built. It tells that Cu-0.8%Zr is currently considered to be the best Cu alloy to obtain molding by laser additive manufacturing.

Key words: Additive manufacturing; AM; 3D printer; powder; CuZr alloy; laser absorption rate; relative density; electrical conductivity

1. 緒言

金属3D積層造形（3Dプリンタ）は複雑形状の部品や金型等を効率的に製造する画期的な次世代技術として、航空・宇宙、自動車、エネルギー、生体材料等様々な分野で注目を集めている。3Dプリンタに使用される金属粉末には、①造形装置内でのスムーズな搬送が可能な高い流動性、②高密度に敷き詰めることが可能な高い充填性、③熔融・凝固時のガス放出が少ない低い不純物レベル、等が求められる¹⁾。

3Dプリンタで使用される金属粉末として代表的な鋼種は、Fe基:SUS630、SUS316L、マルエージング鋼、Ni基:Alloy625、Alloy718、Co基:CoCrMo合金、Ti基:Ti-6Al-4V、純Ti、Al基:AlSi10Mgが挙げられる²⁾。一方、金属材料の中で電気や熱の導伝性が高い銅についても、複雑形状の造形が可能な3Dプリンタへの適用が検討されている³⁾。しかし、一般的に普及している3Dプリンタに搭載されているYbファイバーレーザーの波長1064nmにおいて、銅のレーザー吸収率はFe基合金、Ni基合金と比較すると顕著に低下する⁴⁾ため、粉末が熔融するための十分な熱が与

えられない。更に、銅自体の熱伝導率が高いため、熔融・凝固に必要な熱が拡散し易い。このような理由から、高密度で精密な銅の造形体を作製することは困難である。

そこで、銅粉末においてレーザー吸収率の高い、波長の短い光源を用いた装置開発が大学や研究機関等で行われている⁵⁾が、市場に広く普及していない。

当社では、Ybファイバーレーザーを搭載した従来の3Dプリンタにおいても高密度な造形体を作製でき、電気や熱の導伝性を損なわない銅合金粉末の開発を進めている。一般的に、純Cuに元素を添加するとレーザー吸収率は増加するが、電気伝導率は急激に減少する。しかし、固溶限の小さい元素の添加であれば、レーザー吸収率の増加により高密度な造形体を作製でき、そして造形後の熱処理によってマトリクスの銅から添加元素を排出させることで、造形体の導電性改善が期待できると考え、固溶限の小さい元素に着目した。

本研究では、粉末のレーザー吸収率及び造形体の密度と電気伝導率に及ぼす添加元素の影響を明らかにした。この調査において、相対密度と電気伝導率のバランスに優れた添加元素を選定し、さらに熱処理条件及び添加量の最適化

*1 粉末事業部 粉末技術部 技術2グループ

*2 粉末事業部 粉末営業部 大阪営業グループ

*3 フェロー

を検討したので報告する。

2. 実験方法

本研究の添加元素として、Ni、Fe、Cr、Zrを選定し、それぞれ2mass%（以下mass%は、%と表記）を含む合金粉末をArガスアトマイズ法により作製した。その後、篩を用いて分級し10 μ m以上63 μ m以下の粒径で揃えた。供試粉末の成分分析結果をTable 1に示す。SiやPといった不純物は、Cuの電気伝導率を著しく低下させると報告されており⁶⁾、本実験はこれら不純物を極めて低く抑えた合金粉末で実施した。

Table 1 Chemical compositions of Cu alloy gas atomized powders (mass%).

	Cu	Ni	Fe	Cr	Zr	Si	P
Base	Bal.	0.01	0.010	0.01	-	0.01	0.002
2%Ni	Bal.	2.05	-	-	-	0.01	0.001
2%Fe	Bal.	-	2.00	-	-	0.01	0.001
2%Cr	Bal.	0.001	0.001	1.98	-	0.01	0.001
2%Zr	Bal.	-	-	-	2.05	0.01	0.001

-: Not analyzed

2.1 合金粉末における光の吸収率

合金粉末のレーザー吸収率は、日本分光株式会社製分光光度計V-770DSにより測定した。合金粉末を充填させたプラスチックセルを積分球内に設置し、拡散反射された光を検出器に集めることで反射測定を行った。波長は500nmから2000nmまでの範囲で実施し、得られた反射率 (%)を100%から減じた値を吸収率とした。

2.2 造形条件の検討

3D造形は、EOS社製EOSINT M290を使用し、レーザーの出力、レーザーの走査速度、レーザーの走査ピッチ幅、積層厚さ等の条件を変化させて、造形体の相対密度が最大になる条件を検討した。

造形体の密度は、アルキメデス法により測定した。さらに、ガス置換法により測定した粉末の密度をその合金組成の真密度として造形体の相対密度を算出した。

2.3 添加元素の選定

2.2 造形条件の検討で造形した造形体の電気抵抗は、「JIS C 2525」に準拠した4端子法により測定した。試験片形状は3 \times 2 \times 60mm、測定条件は温度25 $^{\circ}$ C、電流4 A、電圧降下間距離40mmとした。得られた電気抵抗値から電気抵抗率を算出し、その逆数を電気伝導度として算出した。また、無酸素銅の電気伝導度を100% IACSとして各試験

片の電気伝導率を算出した。電気伝導率は、造形ままと500 $^{\circ}$ Cで5時間熱処理したときの2条件で測定した。

造形体の組織観察は、樹脂埋めした試料を研磨し光学顕微鏡を用いて行なった。

2.4 熱処理条件の最適化

2.3 添加元素の選定において特定した、相対密度と電気伝導率のバランスに優れる添加元素を用い、熱処理温度の最適化を図った。熱処理条件は、Arガス中にて500 $^{\circ}$ Cから800 $^{\circ}$ Cの温度域で、5時間保持した後、炉冷とした。

2.5 Zr添加量の最適化

2.4 熱処理条件の最適化において特定した熱処理条件を用い、Zr添加量の最適化を試みた。Zr添加量は0.15%から0.80%で実施した。供試粉末の成分分析結果をTable 2に示す。Table 1の組成と同様、SiやPといった不純物を極めて低く抑えた合金粉末で実施した。造形は、2.2 造形条件の検討で見出した条件によりおこなった。

熱処理後の組織観察は、集束イオンビーム法 (FIB: Focused Ion Beam)で作製した試料を用いて、透過型電子顕微鏡 (TEM)により行なった。

Table 2 Chemical compositions of Cu-Zr alloy gas atomized powders (mass%).

	Cu	Zr	Si	P
0.80%Zr	Bal.	0.78	0.01	0.001
0.50%Zr	Bal.	0.42	0.01	0.002
0.30%Zr	Bal.	0.20	0.01	0.002
0.15%Zr	Bal.	0.16	0.01	0.001

3. 結果及び考察

3.1 合金粉末における光の吸収率

Fig. 1に、各合金粉末における波長500~2000nmの吸収率を示す。いずれの組成も、波長の増加に伴い吸収率は低下し、Ybレーザーの波長である1064nmにおける合金粉末の吸収率は、純Cuが最も低く、Ni添加、Fe添加、Cr添加、Zr添加の順に高くなり、Zr添加が最も高くなった。レーザー吸収率が最も高かったZr添加については吸収率が54.5%となり、純Cuと比較すると2.2倍に向上する事が分かった。これより、添加元素によって純Cuよりも高密度な造形体が得られ、特にZr添加は効果が大きいと期待できる。

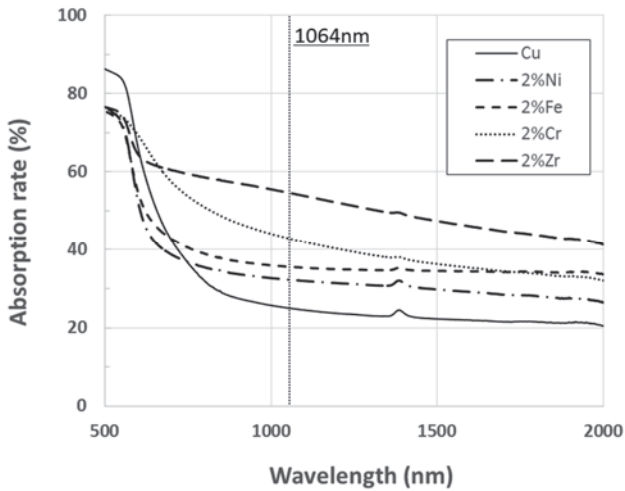


Fig.1 Effect of wavelength on absorption rate.

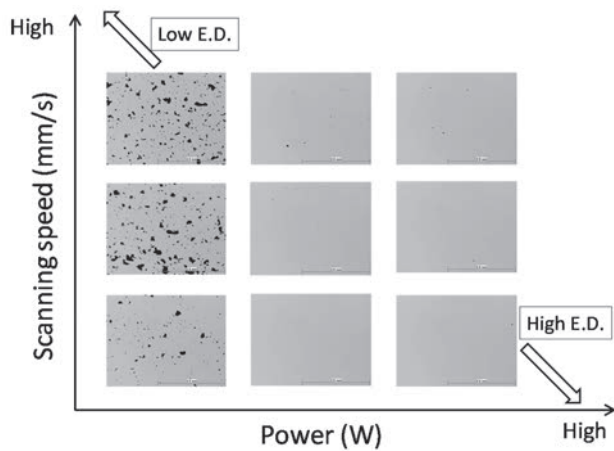
3.2 造形条件の検討

レーザー照射時の積層1層分の単位体積当りに入熱されるエネルギー密度は、(2)式のように表される。

$$E = \frac{P}{vdt} \quad \dots\dots (2)$$

なお、E (J/mm³)はエネルギー密度、P (W)はレーザーの出力、v (mm/s)はレーザーの走査速度、d (mm)はレーザーの走査ピッチ幅、t (mm)は積層厚さである。

Fig.2にエネルギー密度を変化させたときの造形体の光学顕微鏡像の一例を示す。ピッチ幅、積層厚さを固定し、レーザーの出力、走査速度を変化させて造形した。低エネルギー密度側では欠陥が多いが、高エネルギー密度側では欠陥はほとんど確認されなかった。これらの相対密度をFig.3に示す。エネルギー密度の増加に伴って相対密度は増加し、あるエネルギー密度以上に達すると相対密度は99%以上に達することが分かった。



E.D. : Energy Density

Fig.2 Effect of energy density on microstructure of molding.

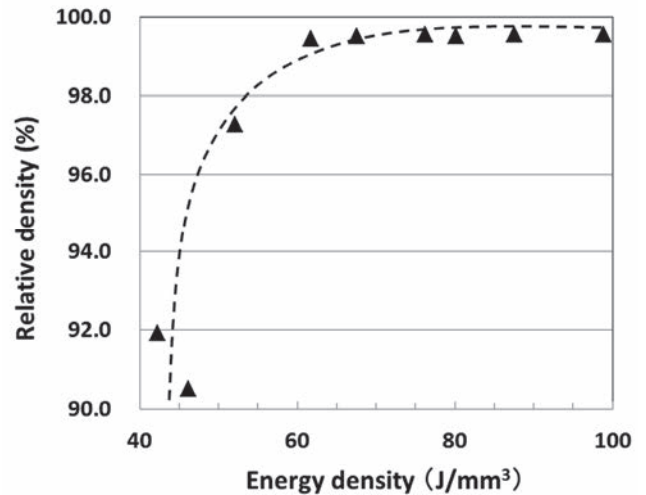


Fig.3 Effect of energy density on relative density of molding.

3.3 添加元素の選定

Fig.4に造形体の造形方向切断面の中心における光学顕微鏡像及び相対密度を示す。純Cuについては端部も示した。純Cuの相対密度は89.3%と最も低く、光学顕微鏡像からも多くの欠陥が確認された。欠陥の大きさは最大で50μm程度であり、中心部よりも端部の方に多く観察された。また、欠陥の形状は非球形であり、造形時の未溶融箇所が多数存在していると推測される。

いずれの添加元素においても、相対密度は純Cuと比較して向上し、特にZr添加については99.8%まで高密度成形が可能であることを確認した。

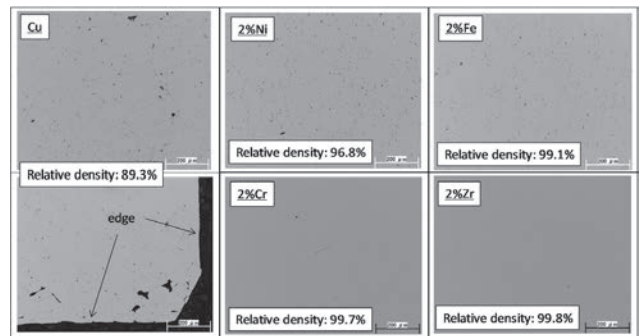


Fig.4 Microstructures and relative density of Cu alloy molding.

Fig.5に造形体の電気伝導度を示す。本実験では、熱処理による導電性の改善効果を検証するため、一般的なCu合金の推奨条件 (500℃ -5時間)により時効処理を施した⁷⁾。造形ままの電気伝導率は、純Cuが最も大きく71.4% IACSを示し、他の添加元素はいずれも純Cuより小さくなった。一方、熱処理後の電気伝導率はいずれの添加元素においても回復し、2% Zrが最も大きく55.3% IACSを示した。なお、2% Niは熱処理による電気伝導率の回復が最も小さかった。これは、Cu-Niが全率固溶型であり、熱処理によってマトリックスの組織に変化が無かったためと考えられ

る。対して、Cu-Fe、Cu-Cr、Cu-Zrは、熱処理によって過飽和に溶解しているFe、Cr、Zrがそれぞれ単体もしくは化合物として析出する。特にZrは、Cuへの固溶限が0.17%程度と最も低く、過飽和に固溶しているZrの大部分は熱処理により析出され、マトリックスの導電性が改善したものと考えられる。

以上の結果から、相対密度と電気伝導率のバランスに優れる添加元素はZrであることを明らかにした。

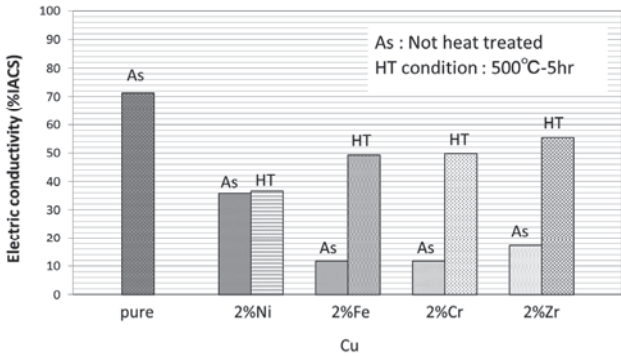


Fig.5 Electric conductivity of Cu alloys.

3.4 熱処理条件の最適化

Fig.6に2% Zrにおける熱処理温度による電気伝導率の変化を示す。温度は500℃から800℃までとし、保持時間は5時間とした。温度の増加により、電気伝導率は上昇し、約800℃で飽和することを明らかにした。

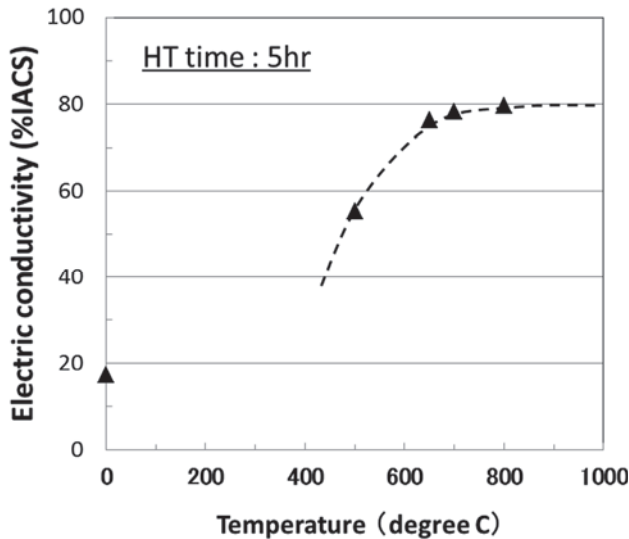


Fig.6 Effect of temperature on electric conductivity of Cu-2%Zr.

3.5 Zr添加量の最適化

これまでの結果から、Zr添加に800℃ -5時間の熱処理を施すことで、良好な造形性と高い電気伝導率が得られることが分かった。次に、Zr添加量の最適化を試みた。

Fig.7に造形体の造形方向切断面の中心における光学顕

微鏡像及び相対密度を示す。0.15% Zrの相対密度は89.1%と最も低かった。欠陥の形状は非球形であり、未熔融粉末が存在していることが確認できた。相対密度はZrの添加量に伴って増加し、0.80% Zrでは98.8%まで高密度化が可能であることを確認した。

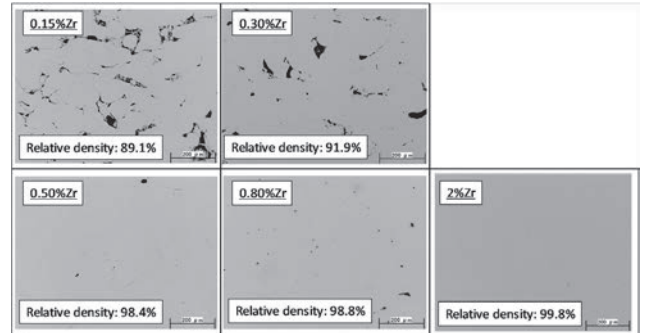


Fig.7 Microstructures and relative density of Cu-Zr alloy molding.

Fig.8に熱処理後の造形体の電気伝導率を示す。熱処理は800℃で実施した。Zr量が0.15~0.80%の範囲では、電気伝導率はZr添加量の増大に伴って向上するが、2%では減少した。

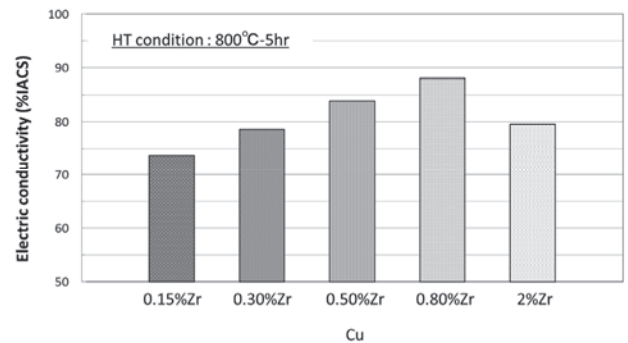


Fig.8 Electric conductivity of CuZr alloys after 800 degree heat treatment.

以上の結果から、Zr量が0.15~0.80%の範囲では、相対密度の増加に伴って電気伝導率が向上することを確認した。一方、2% Zrについては、電気伝導率の向上は確認されなかった。これは、析出したZrがCuの導電パスを阻害したためと考えられる。これより、Zr添加量は0.80%が最適であることを明らかにした。

Fig.9に熱処理前後における0.80% ZrのTEM明視野像を示す。造形までは粒形状の析出物が見られたが、EDS分析によるZrの濃化は確認できなかった。また、マトリックス組成はCu-0.60% Zrであり、Zrが過飽和に固溶していることが分かる。しかし、熱処理後では約1 μmの大きさの析出物を確認した。この時のマトリックス組成はCu-0.15% Zrであり、マトリックスに過飽和に固溶していたZrが熱処理によって排出されたことが分かる。

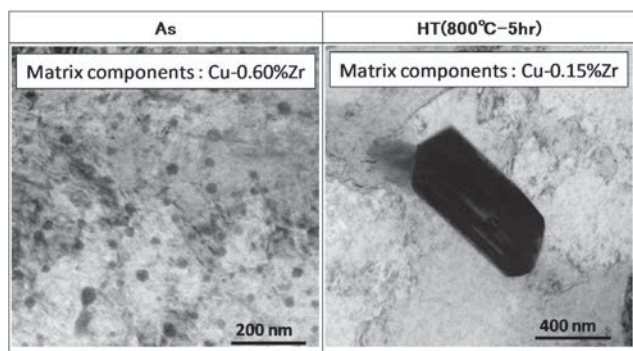


Fig.9 Bright-field images of Cu-0.80%Zr.

Fig. 10に熱処理後の試料について、析出物及びマトリックスの電子線回折像を示す。解析の結果から、析出物は Cu_9Zr_2 、マトリックスはCuであることが確認できた。Cu-Zrの2元状態図でも Cu_9Zr_2 が析出されると考えられるため、本解析結果は妥当であることが分かった。

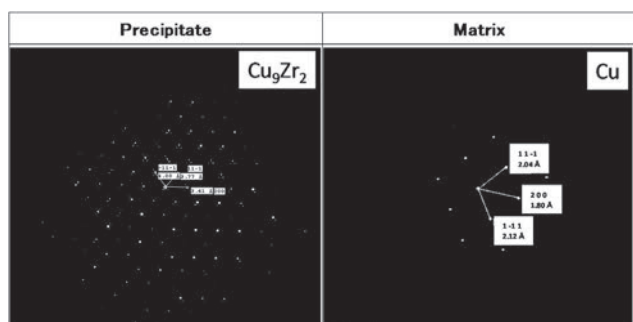


Fig.10 Electron diffraction images of Cu-0.80%Zr.

4. 結言

本研究では、高密度かつ高電気伝導率な造形体を作製できる銅合金粉末の開発を目的として、粉末のレーザー吸収率及び造形体の密度と電気伝導率に及ぼす添加元素の影響を明らかにした。この調査において、相対密度と電気伝導率のバランスに優れる添加元素、熱処理条件及び添加量の影響を評価し、本実験条件の範囲内で以下の知見を得た。

- (1) 添加元素によりCu合金のレーザー吸収率は大きく上昇した。波長1064nmにおける合金粉末のレーザー吸収率は、純Cuが最も低く、Ni添加、Fe添加、Cr添加、Zr添加の順に高くなり、Zr添加が最も高くなった。レーザー吸収率が最も高かったZr添加については吸収率が54.5%となり、純Cuと比較すると2.2倍に向上する事が分かった。
- (2) 添加元素量の検討において、Zr量が0.15~0.80%の範囲では相対密度の増加に伴って電気伝導率が向上することを確認した。一方、2% Zrについては、相対

密度は増加するが電気伝導率は減少した。これは、析出したZrがCuの導電パスを阻害したためと考えられる。これより、Zr添加量は0.80%が最適であることを明らかにした。

参考文献

- 1) 久世哲嗣:山陽特殊製鋼技報,23(2016)1,31-33.
- 2) 久世哲嗣:特殊鋼,68(2019),1,51.
- 3) 坪田龍介:溶接技術,(2018),83-87.
- 4) 技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発機構編:金属積層造形技術入門,2.4 電子ビームの原理と特徴,(2016).
- 5) Kohei Asano: Optics and Laser Technology, 107 (2018)291-296.
- 6) 住電日立ケーブル株式会社編:技術資料,1.ケーブル構成材料,1.導体,70
- 7) 永井武:日本金属学会誌,39(1975)5,477-483.

■ 著者



久世 哲嗣



前田 壮一郎



永富 裕一



柳谷 彰彦