

金属 3D プリンティング用銅合金粉末の 造形体に及ぼす Zr 添加量の影響

Effects of Amount of Zr Addition on Build-up Product of Cu Alloy in Metal Additive Manufacturing

久世 哲嗣* 坂田 将啓*

KUSE Tetsuji and SAKATA Masahiro

Synopsis: In recent metal additive manufacturing industry, especially for the applications such as heat exchanger, heat sink and high frequency circuit, Cu and its alloys have attracted more attention owing to their high electrical and thermal conductivity. However, it is difficult to obtain build-up products of pure Cu with high density by using current laser additive manufacturing method due to low laser absorption rate of Cu. Increasing the absorption rate requires reducing electrical conductivity by adding other elements. There is a dilemma between the absorption rate of powder and both electrical and thermal conductivity of build-up products.

The purpose of this study is to develop Cu alloys which could solve the dilemma. Zr was selected as an additive element because its solubility limit in copper is low. It was thought that gas atomization process might make it possible to supersaturatedly dissolve Zr into Cu matrix by quenching effect staying electrical and thermal conductivity small. After that, high electrical and thermal conductivity would be recovered if Zr is released from Cu matrix by giving aging heat treatment.

In this study, it was found that the build-up product of Cu-0.8%Zr had high density by 99% with high electrical and thermal conductivity, while Cu-1.6%Zr build-up product had high strength.

Keywords: additive manufacturing; AM; 3D printer; powder; Cu-Zr alloy; laser absorption rate; relative density; electrical conductivity; high strength.

1. 緒言

近年、3Dプリンティング市場において熱交換器やヒートシンク、高周波回路など熱伝導性や導電性が必要とされる部品の材料として銅合金が注目されている。しかし、一般的に普及している3Dプリンティングに搭載されているYbファイバーレーザーの波長1064 nm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い^{1,2)}ため、粉末を溶解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、熔融に必要な熱が造形体や造形プレートに拡散しやすい。このような理由から、高密度な銅の造形体を作製することは困難である。高密度な造形体を得るために、原料粉末に添加元素を加える手法があるが、格子の歪みや不純物効果によって造形体の導電率は著しく低下する。つまり、造形体の密度と導電率はトレードオフの関係になる。

著者らは以前より、銅がもつ良好な熱伝導性と導電性を

損なわずに高密度な銅合金を得るため、銅への固溶限が小さい第二元素の添加について着目してきた。第二元素の添加により、原料粉末の導電性を意図的に低減させることでレーザー吸収率の向上が可能となる。ここで、銅への固溶限が小さい第二元素を選定し、造形後の時効処理で化合物として第二元素をマトリックスから排出することで導電性が向上し、造形体としての密度と導電性を確保できると考えた。

第二元素添加の検討に関する先行事例としては、例えばCu-Cr合金で高密度かつ高導電性を示す造形体が得られることが報告されているが^{3,4)}、Cr以外の第二元素の検討例は少ない。

そこで著者らは、各種添加元素が銅合金造形体の特性に及ぼす影響に着目した研究をおこなってきた。

既報⁵⁾にて、第二元素としてNi、Fe、Cr、Zrを検討した結果、下記①～④を明らかにしている。

①粉末に対するレーザー吸収率が増加すると、作製した造

* 粉末事業部 粉末技術部 技術2グループ

- 形体の相対密度は増加した (Fig.1)。
- ② Cu-2.0mass%Zr (以下mass%は、%と表記) 造形体はCu-2.0%Cr、Cu-2.0%Fe、Cu-2.0%Niよりも高相対密度かつ高導電性を示した (Fig.2)。
 - ③ Cu-0.8%Zrの導電率は、As builtでは40%IACSであるが、時効処理温度上昇に伴い増加し、1000 K近傍で90%IACSに達した (Fig.3)。
 - ④ Zr量0.15~0.8%の範囲では、Cu-0.8%Zrが高相対密度かつ高導電性を示した (Fig.4)。Cu-2.0%ZrはCu-0.8%Zrよりも高相対密度であるが、過剰なZrが化合物として析出し導電パスを妨げるため、導電性はCu-0.8%Zrよりも小さくなった。

上記の結果より、相対密度と導電性のバランスの観点でいえば、Cu-0.8%Zrが最も優れた合金であると考えた。

一方、Zrを0.8%以上添加することは、導電性を犠牲にはするもののZrを含有する化合物の析出量増加による強度の改善を期待することができる。銅が使用される様々な用途を鑑みれば、さらに強度を重視した組成について検討しておくことは有意義であると考えられる。

本報ではZr量0.8~2.0%の範囲で導電性と強度の関係を評価し、既報⁵⁾と合わせてZr量0.15~2.0%の範囲で導電性を重視する用途と、導電性を大きく損なわずに強度を重視する用途、それぞれに適した3Dプリンティング用Cu-Zr合金の組成を明らかにすることを目的とした。

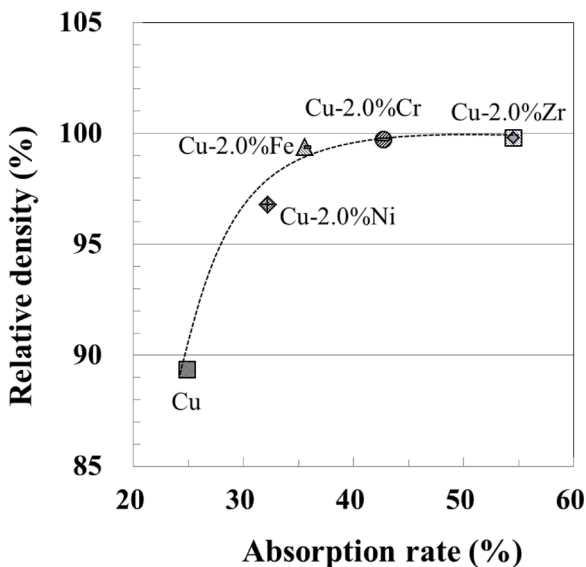


Fig.1 Effect of absorption rate on relative density of built by additive element.

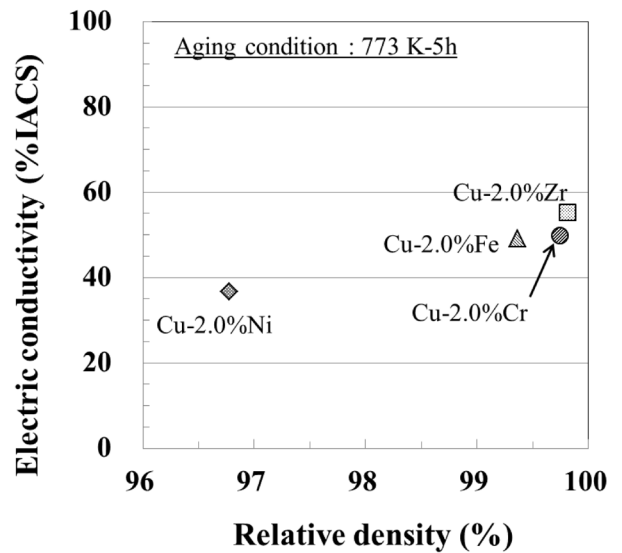


Fig.2 Effect of relative density on electric conductivity of built by additive element.

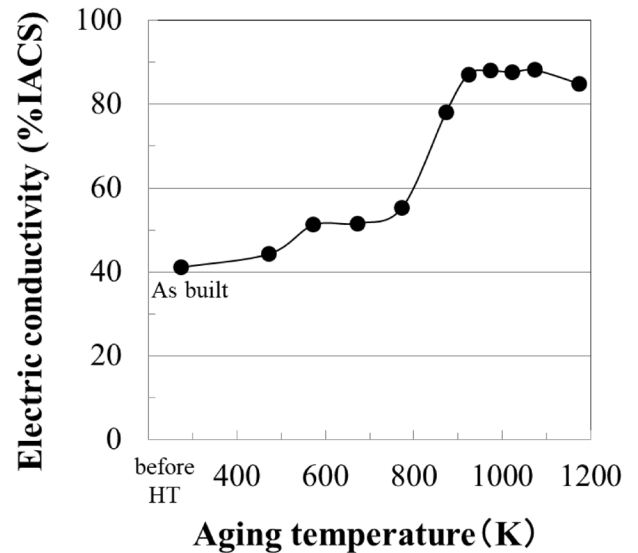


Fig.3 Effect of aging temperature on electric conductivity of Cu-0.8%Zr.

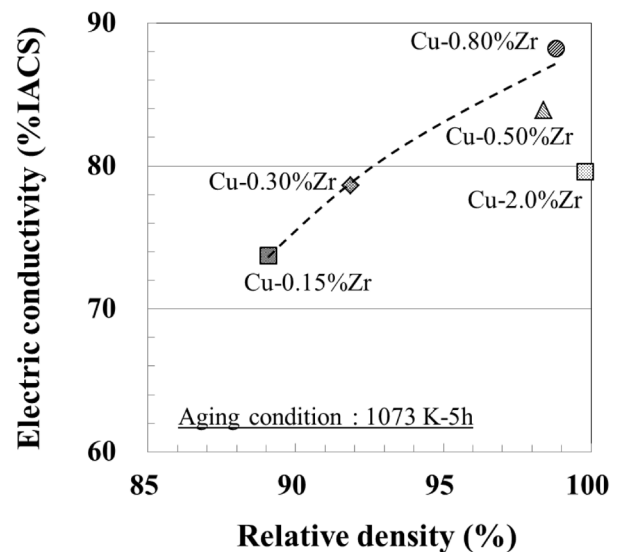


Fig.4. Effect of relative density on electric conductivity of Cu-Zr alloys.

2. 実験方法

2.1 供試材

Arガスアトマイズ法により、Zrを0.8%、1.2%、1.6%、2.0%添加した銅合金粉末を作製した。その後、篩を用いて分級しパウダーベッド方式のレーザー3Dプリンティングで使用される粒径（20 μm以上、63 μm以下）とした。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、銅の導電率を著しく低下させると報告されており⁶⁾、本実験は既報同様に不純物を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	Zr	Si	P
0.8Zr	Bal.	0.78	0.01	0.001
1.2Zr	Bal.	1.20	<0.01	0.001
1.6Zr	Bal.	1.46	<0.01	0.001
2.0Zr	Bal.	1.95	<0.01	0.001

2.2 粉末特性

各合金粉末のレーザー吸収率を、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率の測定を行った。波長は500 nmから2000 nm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。

各合金粉末の形状について、外観は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、粒度分布をレーザー回折法により確認した。流動度は、JIS Z 2502:2012に準じて評価した。

2.3 造形体特性

3D造形はEOS社製EOSINT M290を使用した。標準造形条件を決定するために、Cu-0.8%Zr粉末を用いて、レーザー出力、走査速度、走査ピッチ幅、積層厚さ等の条件を変化させた造形体を作製した。10 mm角のブロック体を造形した後、鏡面研磨したものを試験片とした。アルキメデス法により密度を測定し、光学顕微鏡により欠陥の有無を確認した。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、造形体の密度を粉末の真密度で除して百分率で表示したものを造形体の相対密度とした。

時効処理は、Arガス雰囲気にて473 Kから1073 Kの温度域で5時間保持した後、炉冷により実施した。時効処理後の組織観察は、集束イオンビーム法 (FIB: Focused Ion Beam) で作製した薄膜試料を用いて、透過型電子顕微鏡

(TEM) により行なった。

機械特性は硬さと引張試験で評価した。常温引張試験片はJIS Z2241 14A号にもとづいて作製した。なお、試験片は造形方向と引張方向が平行になるように作製した。

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3×2×60 mm、測定条件は温度25℃、電流4 A、電圧降下間距離40 mmとした。得られた電気抵抗値から体積抵抗率を算出し、その逆数を導電率とした。また、焼鈍標準軟銅 (体積抵抗率 $1.7241 \times 10^{-2} \mu\Omega \cdot m$) の導電率を100%IACSとして各試験片の導電率を%IACSで算出した。

3. 結果及び考察

3.1 標準造形条件の検討

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、(1) 式のように表される。

$$E = \frac{P}{vdt} \quad \dots(1)$$

なお、 $E(J/mm^3)$ はエネルギー密度、 $P(W)$ はレーザーの出力、 $v(mm/s)$ は走査速度、 $d(mm)$ は走査ピッチ幅、 $t(mm)$ は積層厚さである。Fe基やNi基をはじめ多くの合金は、エネルギー密度をコントロールすることで高密度な造形体が作製できる。

Fig.5にCu-0.8%Zrのエネルギー密度と相対密度の関係を示す。いずれの走査ピッチ幅においても、エネルギー密度の増加に伴って相対密度が増加することが分かった。また、同じエネルギー密度の場合、ピッチ幅が小さいほど相対密度は向上し、本実験条件範囲内では最大約1.5%改善することが分かった。本合金に関しては、走査ピッチ幅も相対密度を変化させる大きな因子であることが判明した。

本結果において、最も高密度な造形体が得られる造形条件 (Fig.5の※) を標準とした。なお、本報の合金はいずれもこの標準条件で造形を実施した。

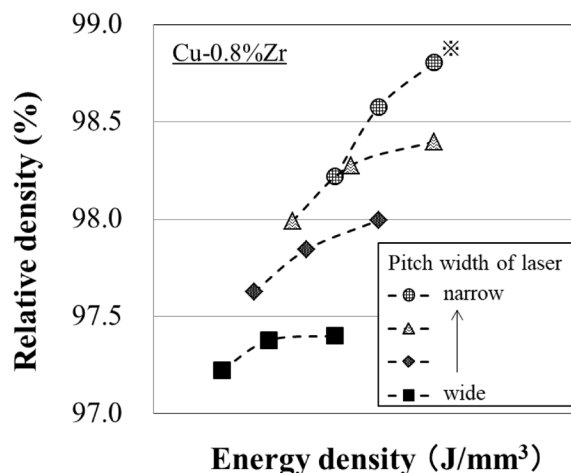


Fig.5 Effect of energy density on relative density of Cu-0.8%Zr.

3.2 粉末特性

Fig.6に各合金粉末の波長500~2000 nmにおけるレーザー吸収率を示す。いずれの組成も、波長の増加に伴い吸収率は低下した。Ybファイバーレーザーの波長である1064 nmにおける合金粉末の吸収率はCu-2.0%Zrが最も高く、Zr添加量低減に伴って小さくなった。レーザー吸収率が最も高かったCu-2.0%Zrについては吸収率が57.0%で、これは良好な造形性を有するマルエージング鋼やNi基超合金 Alloy 718に準ずる値 (60~70%)であった。これより、Zr量の増加によって高密度な造形体が得られると期待できる。

各合金粉末とも同様の外観、粒度分布及び流動度を示した。Cu-0.8%Zrを代表として、Fig.7にSEM写真、Table 2に粒度分布と流動度を示す。

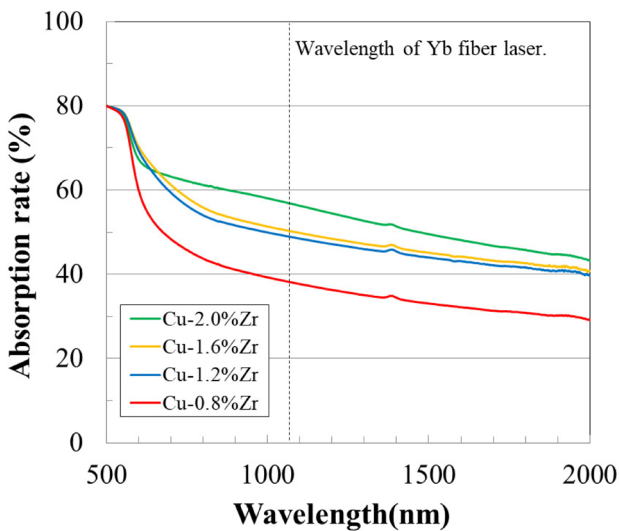


Fig.6 Effect of wavelength of the laser on absorption rate of Cu-Zr alloys.

3.3 造形体特性

Fig.8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。

Cu-0.8%Zrの相対密度は98.8%であり、光学顕微鏡像で数 μm 程度の欠陥がみられた。Zr量の増加に伴って相対密度は増加しCu-1.6%Zr以上ではほぼ100%の相対密度が得られた。

Fig.9にCu-Zr合金の時効処理後の組織観察の一例として、Cu-0.8%ZrのTEM像を示す。

As builtの組織において、粒内に数十nmの析出物 (実線矢印) を確認した。これらを分析した結果、マトリックス

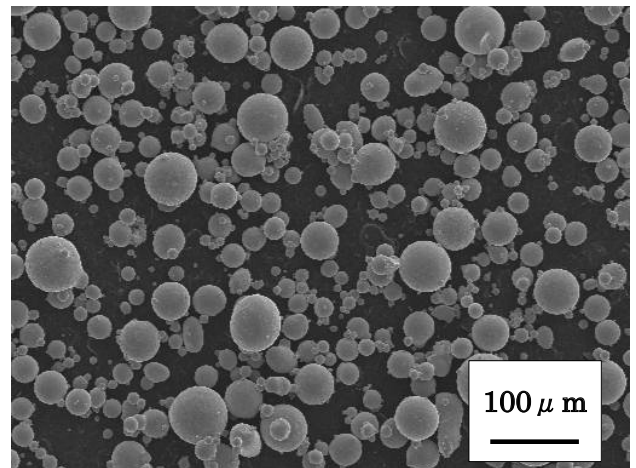


Fig.7 SEM image of Cu-0.8%Zr powder.

Table 2 Characterizations of Cu-0.8%Zr powder

Particle size distribution			Flow rate(s/50g) JIS Z 2502:2012
D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	
23	40	58	15

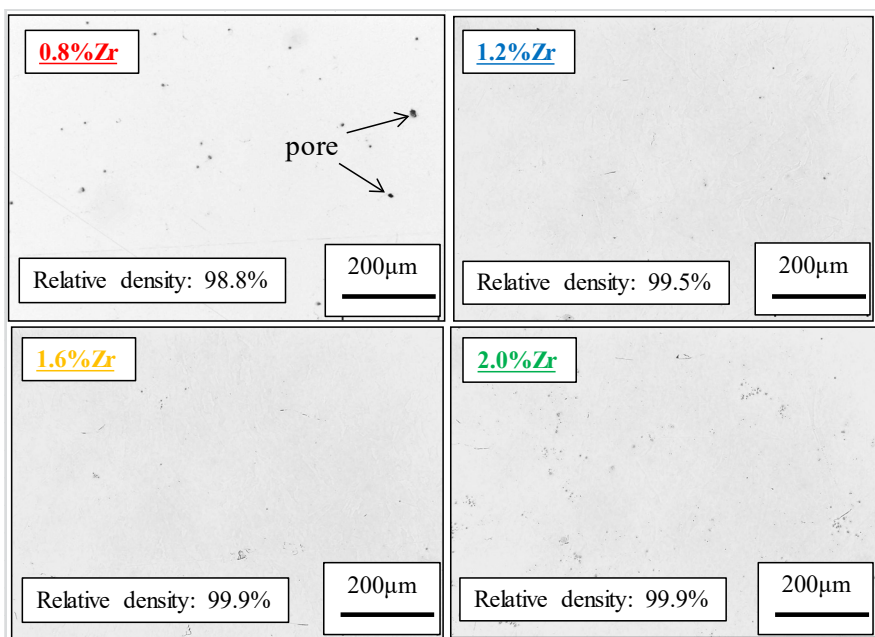


Fig.8 Optical microscope image and relative density of Cu-Zr alloy built.

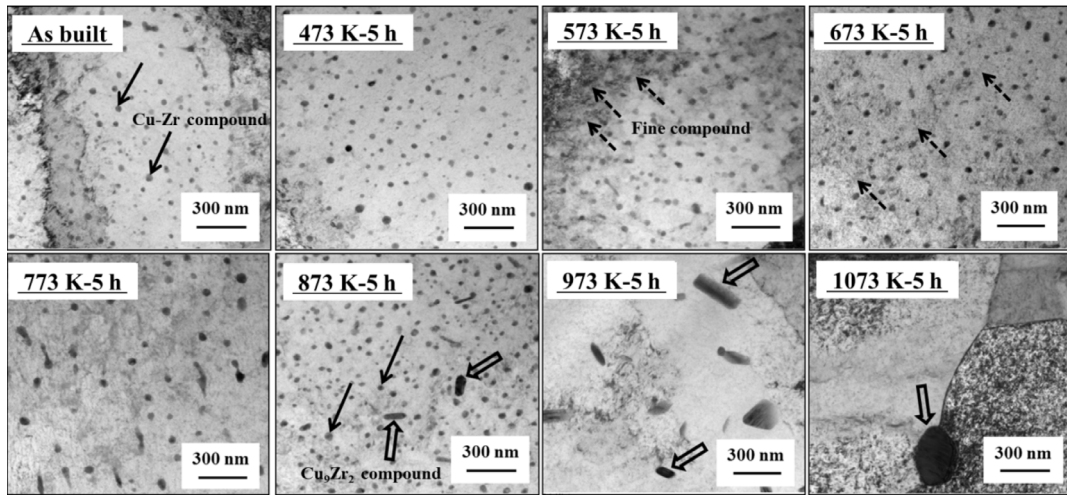


Fig.9 TEM images (bright-field) of Cu-0.8%Zr.

よりもZrが濃化したCu-Zr化合物であることが分かった。473 Kでは変化が見られないが、573 KになるとAs builtで析出していたCu-Zr化合物よりも更に微細な化合物（破線矢印）がマトリックスから析出した。673 Kでは微細な化合物の析出量が更に増加しているが、873 Kになると微細な析出物は消滅し、As builtのときに見られた数十nmの析出物が確認できた。また、板状をした析出物（ブロック矢印）も一部確認された。973 Kでは析出物の成長が更に促進され、1073 Kでは400 nm程度まで成長した析出物が粒界に現れた。これら析出物（Fig.9中のブロック矢印）は、電子線回折の結果からCu₉Zr₂であることが分かっている⁵⁾。以降で示す強度のデータから判断し、他の供試材においても同様の挙動が起きていると推察される。

Fig.10に各供試材におけるAs built、673 K-5 h、1073 K-5 h時効処理後のビッカース硬さを示す。本実験では、析出型銅合金の条件（保持5時間）により時効処理を施した⁷⁾。As builtの硬さはCu-0.8%Zrで116HVであり、Zr量の増加に伴い硬さも増加し、Cu-2.0%Zrでは146HVであった。いずれのZr量においても673 Kでは更に硬さは増加す

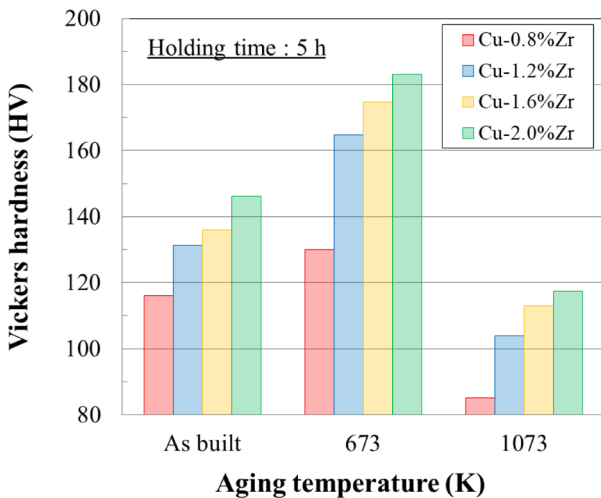


Fig.10 Effect of aging temperature on hardness of Cu-Zr alloys.

るが、1073 KではAs builtよりも低くなった。この理由として、As builtにおいて過飽和に固溶したZrが、673 Kでは微細なCu-Zr化合物として析出することで硬さが向上し、また1073 KではマトリックスからCu₉Zr₂が排出され粗大化することによって硬さの低下が起こったと考えられる。なお、673 K近傍で硬さが最大になる挙動は、Cu-Zr合金の圧延材においても報告されている⁸⁾。

各供試材におけるAs built、673 K-5 h、1073 K-5 h時効処理後の、引張強さをFig.11、伸びをFig.12、導電率をFig.13に示す。

引張強さは各温度ともZr量の増加に伴って増加し、673 Kで最大、1073 Kで最小になることが分かった。一方、伸びとZr量に明確な相関は見られなかった。

導電率はいずれのZr量においても1073 Kで最大になることが分かった。また、As builtと1073 KにおいてはZr量の増加に伴って導電率は減少していくことが分かった。一方、673 KにおいてはZr量による相関は見られなかった。

Fig.14にCu-Zr合金1073 K時効処理後の引張強さと導

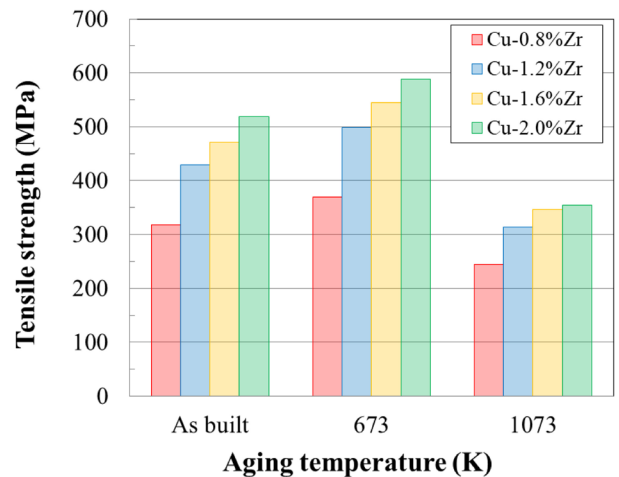


Fig.11 Tensile strength of Cu-Zr alloys at various aging temperatures.

電率の相関を示す。本報では、導電性を重視する用途と、導電性を大きく損なわずに強度を重視する用途、それぞれに適したCu-Zr合金の組成を明らかにすることが目的であるため、1073 Kでの相関を示した。なお、Zr量が0.8%未満のデータは既報⁵⁾で報告したものである。

Zr量0.8%未満ではZr量の増加に伴って、引張強さと導電率はともに増加する。Zr量0.8%以上では、引張強さはそのまま増加するが導電率は急激に減少する。

この理由として、Zr量0.8%未満ではZr量の増加に伴う相対密度の増加と化合物の析出が引張強さを増加させ、また相対密度の増加が導電パスを形成させることで導電率を増加させたと考えられる。一方、Zr量0.8%以上では相対密度はほぼ100%に近づき、高密度化の効果が飽和し、化合物析出による効果で引張強さは増加するが、過剰の化合物は導電パスの阻害になるため導電率は減少したと考えられる。

これらの結果から、Zr量0.15~2.0%の範囲において、Cu-0.8%Zrが最も導電性が高いため、導電性を重視する用途に適した組成であると考えられる。一方、引張強さは

Cu-1.6%ZrとCu-2.0%Zrに大きな差がみられないことから、導電性を大きく損なわずに強度を重視する用途に適した組成はCu-1.6%Zrであると考えられる。

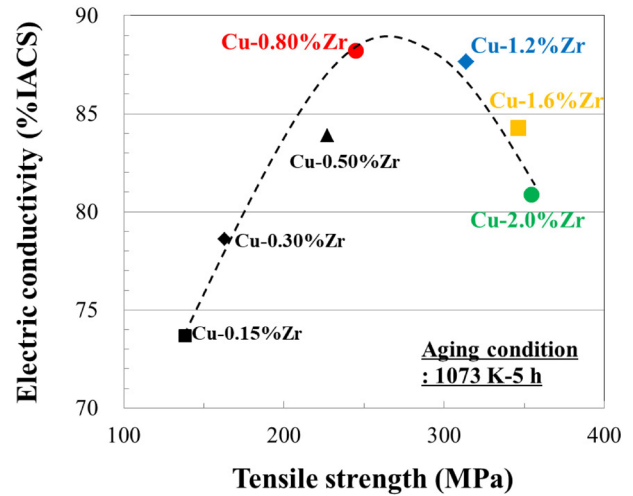


Fig. 14 Relationship between tensile strength and electric conductivity of Cu-Zr alloys at 1073 K aging treatment.

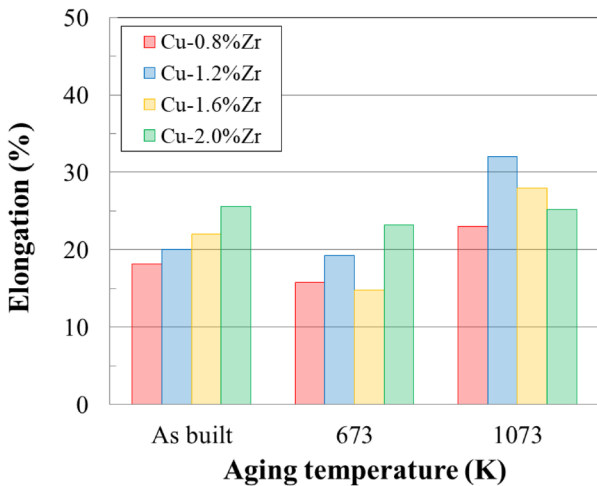


Fig. 12 Elongation of Cu-Zr alloys at various aging temperatures.

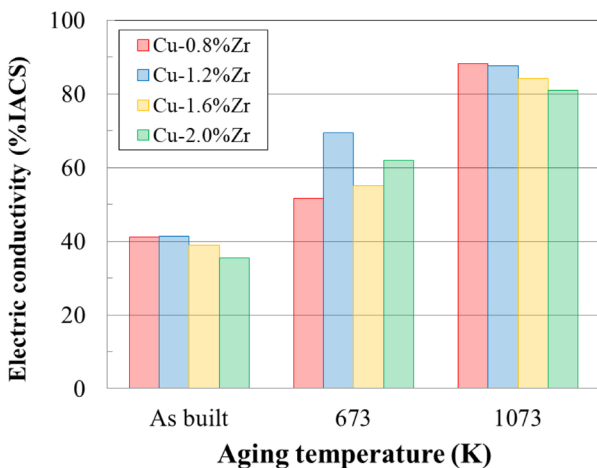


Fig. 13 Electric conductivity of Cu-Zr alloys at various aging temperatures.

4. 結言

本研究では、既報⁵⁾の結果から銅への添加元素としてZrに注目し、添加量0.15~2.0%の範囲において、導電性と強度を考慮した3Dプリンティング用Cu-Zr合金の最適組成を明らかにした。

- (1) Zr添加により、銅合金粉末のレーザー吸収率は大きく上昇した。波長1064 nmにおける合金粉末のレーザー吸収率は、Zr添加量の増大に伴って大きくなり、Cu-2.0%Zrが最も高くなった。Cu-2.0%Zrについては吸収率が57.0%で、これは緻密化されやすいマルエージング銅やNi基超合金 Alloy 718 に準ずる値であった。
- (2) Cu-0.8%ZrのTEM観察より、As builtで数十nmのCu-Zr化合物を確認した。573 KになるとAs builtで析出していたCu-Zr化合物よりも更に微細な化合物が析出するが、873 Kになるとその微細な析出物は消滅し、As builtのときに見られた数十nmのCu-Zr化合物と板状のCu₉Zr₂が確認された。973 KになるとCu₉Zr₂の成長が更に促進され、1073 Kでは400 nm程度まで成長したCu₉Zr₂が粒界に現れた。
- (3) Zr量0.8%未満ではZr量の増加に伴って、引張強さと導電率はともに増加するが、Zr量0.8%以上で

は、引張強さはそのまま増加するが導電率は急激に減少することが確認された。これより、Cu-0.8%Zrが最も導電性が高いため、導電性を重視する用途に適した組成と判断される。一方、引張強さはCu-1.6%ZrとCu-2.0%Zrに大きな差がみられないことから、導電性を大きく損なわずに強度を重視する用途に適した組成はCu-1.6%Zrであると考えられる。

参考文献

- 1) 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)。
- 2) 岡本康寛：天田財団助成研究成果報告書，31 (2018)，362-367。
- 3) JX金属株式会社：積層造形用銅合金粉末，積層造形物の製造方法及び積層造形物，特開2019-035134，2019-03-07。
- 4) 株式会社ダイヘン：金属粉末、積層造形物の製造方法および積層造形物，特許6716410号，2020-07-01。
- 5) 久世哲嗣，前田壮一郎，永富裕一，柳谷彰彦：山陽特殊製鋼技報，26 (2019) 1，28-32。
- 6) 和泉修：日本金属学会会報，4 (1965) 2，101-112。
- 7) 永井武，辺見善三，山本隆一，幸田成康：日本金属学会誌，39 (1975) 5，477-483。
- 8) 椛山正孝，鈴木寿，北野均，佐藤鉄男：日本金属学会誌，30 (1966) 1，32-36。

■著者



久世 哲嗣



坂田 将啓