



Y. Sato

高輝度青色半導体レーザーを用いた 金属積層造形法による銅の3D造形

佐藤 雄二*

キーワード：付加製造技術，レーザー粉末床溶融結合法，純銅，反射率，青色半導体レーザー

1. 研究目的と背景

金属の付加製造技術(Additive Manufacturing: AM)は、3D-CAD データを元に金属粉末から 3D 形状の製品を直接造形できる加工方法である。なかでも熱源にレーザーを用いた手法は、レーザー粉末床溶融結合法(Powder Bed Fusion:PBF-LB)と区分けされている。PBF-LB 法では、レーザーを照射して、金属粉末を溶融・凝固して一層毎に二次元形状を形成し、これを繰り返し積み上げて三次元形状を造形する。そのため、従来の切削加工や塑性加工、鋳造加工では製造出来ない複雑形状の製品を造形できることが特徴である。これらの特長を生かし、近年では金型や機械部品の試作・開発、小ロット部品の製造、航空宇宙分野のブラケットや燃料噴射装置、ケーシングなどへの応用が進められている。また医療分野では、カスタムオーダーメイドが必要となる人工関節等の整形外科用インプラントや、歯科用ブリッジへの適用も報告されている。造形可能な材料には、Ni 系合金ではインコネルやハステロイ、鉄系では、ステンレス、マルエージング鋼、その他の非鉄系金属では、チタン、チタン合金、アルミニウム合金など、数多くの材料が報告されている¹⁾⁴⁾。その一方で PBF-LB では空隙形成や残留応力の発生といった品質劣化要因が問題となっており、溶融池挙動や粉末 - 蒸発相互作用の観点からその発生機構の解明が進められている。米国・ローレンスリバモア国立研究所のグループは、PBF-LB 法における粉末の溶融凝固現象を、数値計算を駆使して詳細に解析し、レーザーが粉末に照射された時に発生するスパッタリングの発生機構を解明している⁵⁾。さらにこれら数値計算結果を基にステンレス鋼 316L を造形した結果、通常のスチンレス鋼(SUS316L)の 2~3 倍の強度を有し、且つ同等の延性を併せ持つ造形体が得られることを報告している。一方で、高反射率材料である銅の PBF-LB 造形に関する報告は依然として限られている。銅は、図 1⁶⁾に示す様に従来のレーザー波長である 1 μm の吸収率は僅か 10%と低く、十分なエネルギー吸収が得られないため高品質な造形が困難であった。銅の積層造形においては、ドイツの Concept Laser 社による銅合金の造形や、Trumpf 社による緑色レーザーを用いた純銅造形が報告されている。一般に銅の光吸収率は、波長が短くなるにつれて高くなり、波長 400 nm の青色光

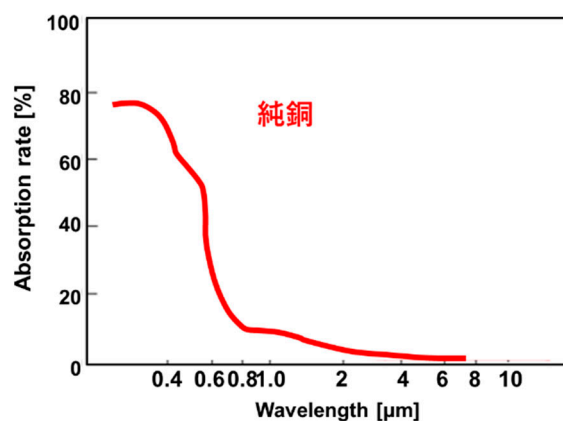


図1 銅の光吸収率

に対する純銅の光吸収率は約 60%と近赤外線レーザーの波長 1 μm と比べると約 6 倍高いことが知られている。しかし、高温領域における銅の光学特性に関しては不明な点が多い。Spisz らが純銅に対する光吸収率の温度依存性を明らかにしている⁷⁾。波長 1000 nm のレーザーに対して、室温(21 $^{\circ}\text{C}$)では反射率が 96%であるのに対して、200 $^{\circ}\text{C}$ では 76.3%まで低下することを報告している。これは、レーザー照射に伴う基板温度の上昇により、基板に吸収されるエネルギーが大きく変化することをしめしている。しかし、溶融温度域を含む高温領域における反射率挙動に関しては、いまだ十分に理解するに至っていない。

そこで本研究では、1400 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱可能で且つ雰囲気制御可能な反射率測定システムを開発し、化学的変性、表面形状の評価を併せて銅の光反射率を測定した。さらに得られた光学特性に基づいてレーザーによる銅の積層造形を試み、レーザー波長が造形品質に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 高温下における銅の反射率測定

図 2 に高温下におけるサンプル表面の相対反射率測定概略図を示す。試料には、 $\Phi 9.5$ mm, 表面粗さ Ra < 5 nm の純度 99.5%の銅板を用いた。加熱プロセスには、1500 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱可能な真空ヒーター(BHS-1GR-P-MAX1400 $^{\circ}\text{C}$ テ

*大阪大学 教授

ルモセラ製)を用い、昇温速度 26 °C/min で 800 °Cまで銅板を加熱した。光源には、波長 450 nm と 980 nm の半導体レーザーを用いた。銅板の反射前と反射後の PD の出力比率を計測し、各ミラーにおける出力減衰は、アルミミラーに対する銅の相対反射率で補正した。加熱過程では酸化を防ぐため真空ポンプを用いて 10 Pa まで減圧した後、 1.0×10^5 Pa に Ar ガス (99.9999%) を充填し、これを 3 回繰り返した後、大気圧下で Ar ガスをフローしながら試験を行った。

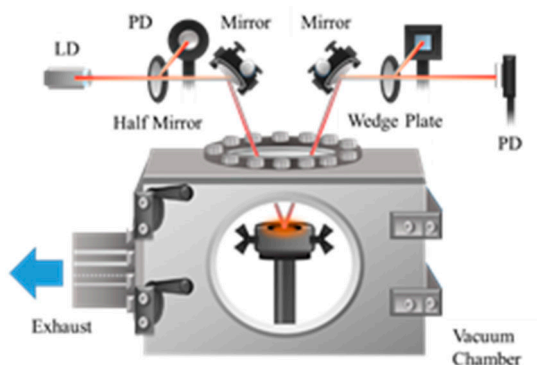


図 2 高温サンプルの相対反射率測定概略図

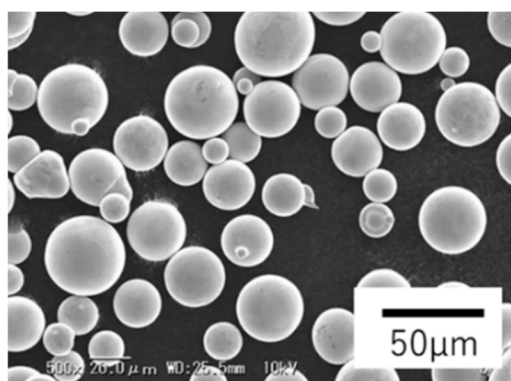


図 3 純銅粉末の SEM 像

2.2 純銅の積層造形

原料粉末には、純度 99.99 % のガスアトマイズ製純銅粉末を用いた。図 3 に原料粉末の SEM 像を示す。粒度は正規分布で、粒径の中心値 26 μm、標準偏差 12 μm である。

次に、開発した青色半導体レーザーを搭載した粉末床溶融結合装置を図 4 に示す。本装置は図 4 (a) に示すようにレーザー発振器および伝送光学系、制御盤、造形チャンバーで構成されている。図 4 (b) に装置概略図を示す。レーザーには、波長 450 nm、最大出力 200 W の青色半導体レーザーを用いた。出射したレーザーは、伝送光学系を用いて 3 軸制御型ガルバノミラーに導光し、表 1 に示す条件で、造形チャンバー内の造形ステージに掃引照射する。このときレーザースポット径は FWHM で 250 μm に調整した。原料粉末である純銅粉末をパウダーフィーダーに入れ、パウダーベッドを積層ピッチ分下降させ、図 4 (a) に示すように純銅粉末をリコ

ータで均し、任意の厚さの粉末をパウダーベッドに敷き均す(図 (b))。この状態でレーザーを照射する⁸⁾⁻¹²⁾。レーザーの掃引方法は、リニアラスタースキャン方式を採用し、1 層の造形を行う。これを繰り返し行って、試験サンプルの造形を行った^{11),12)}。ハッチング距離は、リニアラスタースキャンの隣合うレーザーの間隔と定義し、このハッチング距離をパラメータに造形した。レーザー照射中の粉末の酸化を防ぐためシールドガスとして Ar ガスをフローした。また、造形体サンプルはレーザー掃引方向に対して垂直方向に切断し、断面観察により断面充填率の測定を行った。

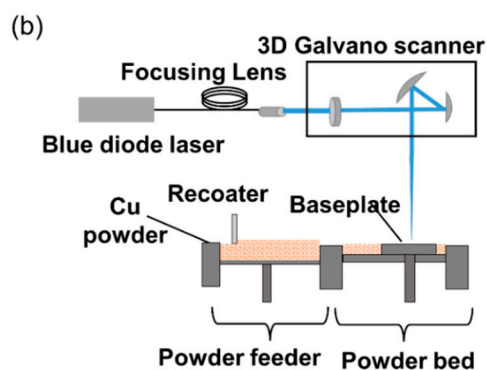
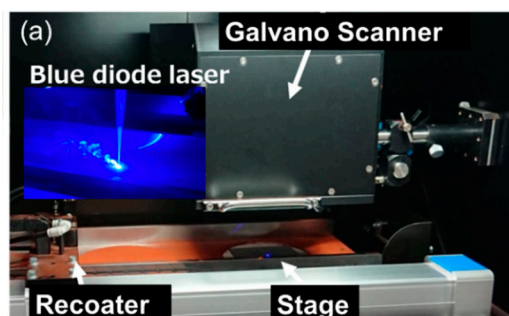


図 4 青色半導体レーザーを用いた粉末床溶融結合装置の概略図 (a)装置外観、(b)実験概略図

表 1 実験条件

Fixed Factors	Value
Laser power [W]	200
Spot diameter (FWHM) [μm]	250
Scanning speed [mm/s]	200
Hatching distance [μm]	200
Hatch rotation angle [°]	90
Layer thickness [μm]	100
Shielding Ar gas flow rate [L/min]	10
Substrate material	SUS 304
Depth of sample size [mm]	5
Variable Factors	Value
Width of sample size [mm]	1, 3, 5
Number of layers	8, 16, 32

3. 結果および考察

3.1 高温下における銅の反射率測定結果

室温から 1100 °C までの温度領域における純銅表面の相対反射率の測定結果を図 5 に示す。測定波長は 450 nm と 1064 nm とした。800 °C までの温度領域では、450 nm では 3 %、1064 nm では、2.5 % 反射率が増加した。さらに融点近傍の相対反射率に関しては、液相表面はゆらぎの影響を防ぐため、測定光源をパルス駆動し、CCD カメラでモニタリングしながら反射率を測定した。純銅の融点近傍の相対反射率は、800 °C から 1100 °C では、50 nm で 38 %、1064 nm では 52 % 減少した。ここで測定前後のサンプル表面の XPS による表面の定性分析を行った。その結果、測定前のサンプル、つまり加熱前のサンプル表面には、Cu ピークとともに Cu(OH)₂、CuCO₃ のピークと推定される僅かなピークが見られた。一方、加熱後のサンプルでは Cu(OH)₂、CuCO₃ のピークが消失し、Cu₂O の僅かなピークが見られた。この Cu₂O に関しては、表面をエッチングして酸化深度を測定した結果、7nm であった。銅は加熱すると酸化されるため、今回の測定においては若干の Cu₂O が混在する反射率となった。相変化による反射率の減少は、化学的変性を伴っているが銅のピークに比べて Cu₂O のピークが小さかったため融点近傍での反射率の減少は十分優位な差であったことが伺える。

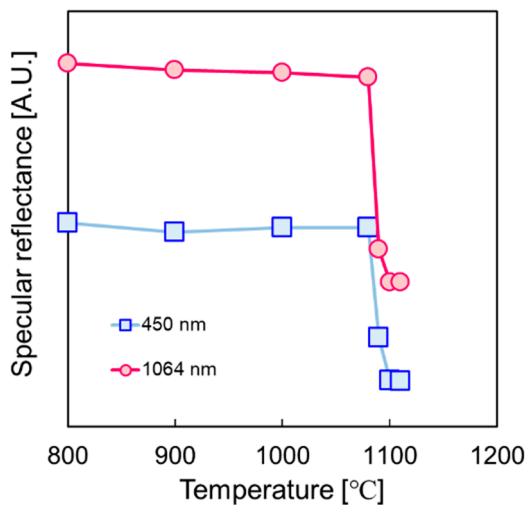


図 5 銅層相対反射率の温度依存性

3.2 純銅の積層造形における造形体積の影響

図 6 に、造形幅および積層数をパラメータとして造形体積を変化させた造形試料の外観を示す。積層長さは 10 mm に固定し、積層幅は 1~5 mm、積層数は 8~32 層とした。これらの条件で基板上に純銅の造形を行った。得られた造形体を切断し、相対密度を測定した結果を図 7 に示す。積層幅が 1 mm、積層数が 8 層の条件では、相対密度は 99.5 % であったが、積層幅および積層数の増加に伴って相対密度が低下する傾向が確認された。銅造形体の体積が増加するにつれて、相対密度が低下する明確な傾向が認められた、

積層幅 3 mm と 5 mm の造形サンプルを比較したところ、密度はそれぞれ 98.6 %、98.1 % となり、積層幅、積層層数が増えると相対密度が低下する傾向が明確に認められた。ここで図 7 を造形体積で整理した結果を図 8 に示す。銅造形体の体積が大きくなるに従って、相対密度が低下する傾向にあることがわかった。また、積層数の増加よりも造形体積がおおきくなると、空隙や層間剥離といった造形欠陥は主として上層部に多く発生することが確認された。

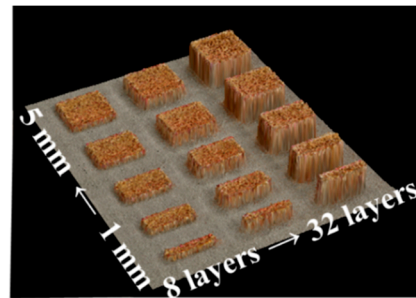


図 6 造形サンプルの外観 (積層数 8~32 層、幅 1~5 mm)

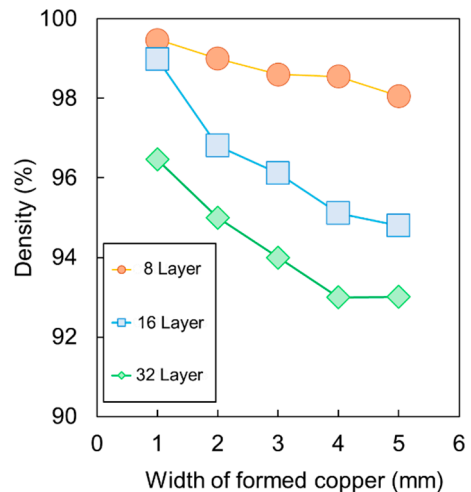


図 7 造形体積に対する相対密度依存性

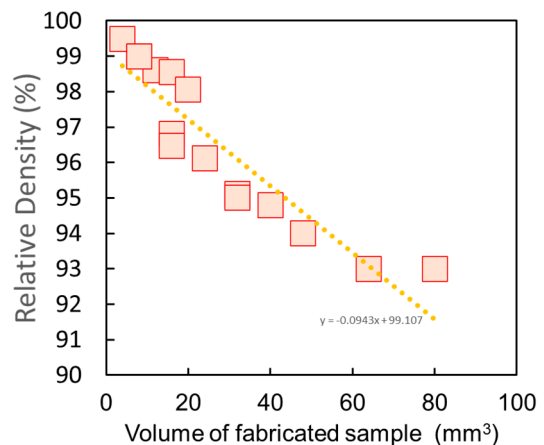


図 8 造形体積に対する相対密度

3.3 純銅の積層造形における入熱制御の効果

次に、レーザの掃引速度を変えることで造形物に対する入熱量を制御して、16層の積層造形を行った。造形条件は表2に示す様に、造形サンプル(1)は、16層すべてを掃引速度 200 mm/s、レーザ出力 200 W で造形した条件、造形サンプル(2)は16層すべてを掃引速度 50 mm/s、レーザ出力 50 W で造形した条件、造形サンプル(3)は、初層は掃引速度 200 mm/s、レーザ出力 200 W とし、5層目以降は掃引速度を 50 mm/s として造形した条件とした。ハッチング距離、ハッチ回転角度、層厚さ、およびシールドガス流量は表1の条件と同一とした。造形後のサンプルは、造形中心で切断、樹脂埋め研磨後、断面を顕微鏡で観察を行った。その結果を図9に示す。

図9(a)のレーザの掃引速度が200 mm/sの条件では、基板と銅層の界面近傍においては緻密な造形物が形成されているが、積層数の増加に伴って空隙やボイドが増加する傾向が認められた。一方、図9(b)に示す掃引速度が50 mm/sの高入熱条件では基板界面にクラックや層間剥離が

表2 入熱量を変えた造形試験の条件

Sample number	Scanning speed (mm/s)
Sample (1)	200
Sample (2)	50
Sample (3)	200 (1 st -4 th layer), 50 (5 th -16 th layer)

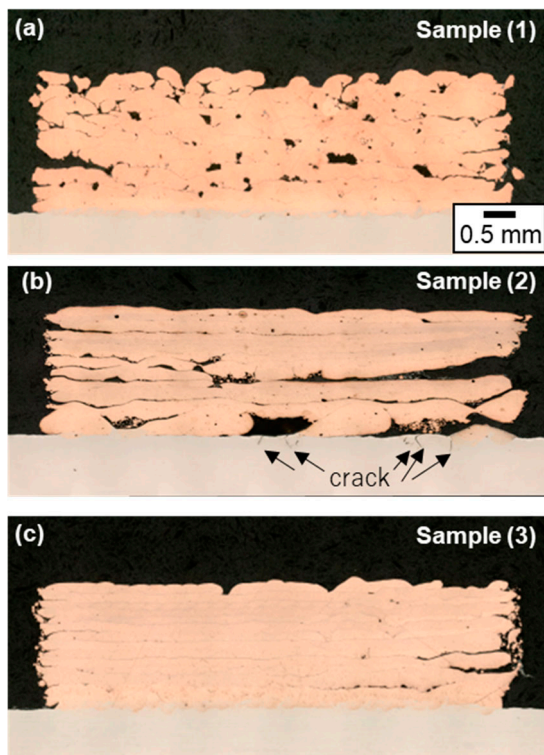


図9 レーザスポットの掃引速度を変えて入熱量を変えて造形した銅造形サンプル (a) 200 mm/s, (b) 50 mm/s, (c) 200 mm/s で4層毎に50 mm/s 減速

観察されたものの、上層部における空隙やボイドは減少した。次に図9(c)に示す様に初層から4層までは掃引速度を200 mm/sとし、5層目以降は50 mm/sで造形したサンプル(3)では、基板近傍でのクラックや空隙の発生の少ない造形サンプルが形成出来た。各サンプルの相対密度を測定した結果を図10に示す。入熱量が最も少ない造形サンプル(1)の相対密度は95%、入熱量が最も多い造形サンプル(2)は相対密度が98%となった。さらに入熱量を5層目から変えた造形サンプル(3)の相対密度は99%となり最も相対密度が高い造形物であることがわかった。各層毎に相対密度を測定すると、入熱量の少ないサンプル(1)は積層数が増えるほど密度が減少し、基板界面では99%あった相対密度が16層目になると94%まで減少した。これは銅の体積が大きくなって熱容量が大きくなったため、入熱不足による影響を受けたものと考えられる。次に入熱量が大きい造形サンプル(2)では1-4層目は相対密度が97.8%、5-8層目が97%とSUS基板近傍での密度低下が大きい。これは過剰な入熱により銅粉末だけでなく基板への熱影響が増大し、CuとFeの金属間化合物層が形成されてクラックが生じたためと推察される。これに対して、4層毎に入熱量を段階的に増加させた造形サンプル(3)では、基板近傍から上層に至るまで相対密度の大きな変動は認められず、安定な造形が達成された。本試験条件においては、造形体サイズに応じて入熱を段階的に調整することが、高密度な純銅PBF-LBに有効であることが示唆される。

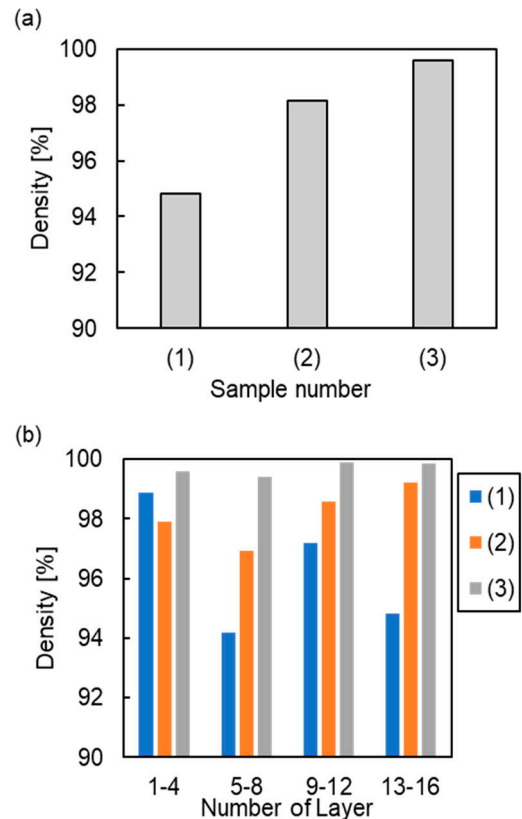


図10 (a) 造形サンプル全体の相対密度評価, (b) 各層での相対密度評価

3.4 純銅造形における欠陥形成の考察

基板上に純銅層を形成した本実験では、初層において銅粉末にレーザを照射すると、銅粉末は基板上で溶融する場合と、銅が造形された上に銅層上にさらに銅層を堆積する場合の二つの状態が存在する。溶融銅の濡れ性は、溶融銅の温度および基板の温度に強く依存する。ここで濡れ性の指標である接触角 θ は、ヤングの次式で表される(図 11)。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{so} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (1)$$

ここで、固相液相表面張力 γ_{so} および γ_{sl} はそれぞれ固体および液体の表面張力であり、 γ_{lg} は固体および液体間の界面張力である。一般に、液体の表面張力の温度依存性はエートヴェーシュの式で近似される(式 2)。

$$\sigma_L = k \left(\frac{M}{\rho} \right)^{-\frac{2}{3}} (T_c - T) \quad (2)$$

ここで、 σ_L は液体の表面張力、 M は分子量、 ρ は密度、 T_c は臨界温度、 T は絶対温度、 k は定数 ($\cong 2.1$) である。式(2)において、温度 T の勾配は、

$$\frac{d\sigma_L}{dT} = -k \left(\frac{M}{\rho} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad (3)$$

となり、温度 T が増加すると液相の表面張力 σ_L は減少することがわかる。従って、レーザの入熱量が増加して基板温度が上昇すると接触角が小さくなり、基板に対する溶融銅の濡れ性が向上したと考えられる。

SUS 基板近傍での溶融銅の挙動は、SUS は熱伝導率が低いため、溶融銅と SUS 基板の温度は高くなる。その結果、溶融金属は基板上に濡れ広がり、緻密な層を形成する。しかし、入熱量が過剰になると、基板が部分的に溶融し、Fe と Cu の金属間化合物層が形成され、これがクラックや層間剥離の原因となる。一方、積層数が増加して銅層上へ溶融銅を堆積する場合には、銅の高い熱伝導率により、溶融池および下層の温度が低下しやすくなる。その結果、濡れ性が低下して接触角 θ が増大し、ポイドや層間剥離の発生につながる。入熱量を増加させると、下層銅および溶融銅の温度が上昇し、濡れ性が改善されるため、緻密な造形が可能となる。以上より、積層体積の増加に伴う熱容量の変化に応じて、レーザ入熱を適切に制御することが、純銅 PBF-LB における欠陥抑制に極めて重要であることが明らかとなった。

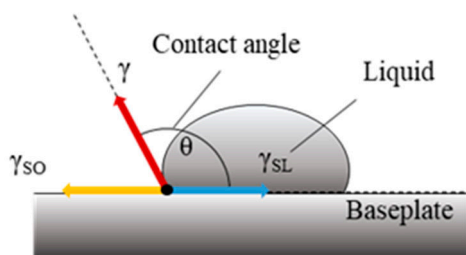


図 11 基板と溶融銅の濡れ性

3.5 純銅のラティス構造の積層造形

局所的な造形体積の小さいラティス構造の造形を試みた。図 12 に造形した純銅ラティス構造を示す。造形サイズは、 $27 \times 27 \times 27$ mm で密度がおおよそ 1/4 になるように設計した。その結果、造形密度が 4.4 g/cm^3 のラティス構造の 3D 造形をすることが出来た。

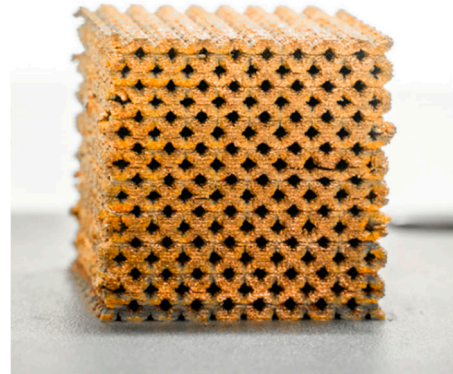


図 12 純銅のラティス構造の造形

4. 結論

本報では、AM 技術の 1 つである PBF-LB 法に青色半導体レーザを適用することで、これまで造形が難しかった純銅の積層造形に取り組んだ。特に純銅の高温における光反射率を実験的に解析するとともに、純銅の積層造形においてレーザ入熱量が純銅の造形に及ぼす影響についてまとめた。

- 1) 純銅の融点近傍の反射率を測定した結果、 450 nm で 38% 、 1064 nm では 52% 反射率低下が生じることが明らかとなった。
- 2) 純銅造形体の相対密度を測定した結果、造形体積の増加に伴った、相対密度が減少する傾向が確認された。
- 3) 純銅の積層造形において、5 層目以降に入熱量を増加させた造形条件では相対密度が 99% に達し、最も高密度な造形体が得られた。この結果から積層体積に応じたレーザ入熱を適切に制御することが、造形欠陥の抑制において重要な因子であることが示された。

純銅は、電気自動車をはじめとしたカーボンニュートラル社会の実現に向けたキーマテリアルとして注目されており、それに伴って純銅のレーザ加工の需要もますます高まっている。このような背景のもと、青色半導体レーザを用いた純銅の積層造形を実証した本研究成果は、純銅部材の設計の自由度を飛躍的に拡大するだけでなく、従来の加工方法では実現できなかった高付加価値製品の創製を可能にし、真の意味でのテーラーメイドものづくりを実現する基盤技術になり得ると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団からの一般研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。

参考文献

- 1) Liverani E., Toschi S., Ceschini L., and Fortunato A., Effect of selective laser melting (SLM) process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 249, (2017), 255-263.
- 2) Sato Y., Tsukamoto M., and Yamashita Y., Surface morphology of Ti-6Al-4V plate fabricated by vacuum selective laser melting. *Applied Physics B*, 119(3), (2017), 545-549.
- 3) Buchbinder D., Schleifenbaum H., Heidrich S., Meiners W., and Bültmann J., High power selective laser melting (HP SLM) of aluminum parts. *Physics Procedia* 12, (2011), 271-278.
- 4) Koutny D., Skulina D., Pantělejev L., Paloušek D., Lenczowski B., Palm F., & Nick A., Processing of Al-Sc aluminum alloy using SLM technology. *Procedia Cirp*, 74, (2018), 44-48.
- 5) Matthews M.J., Guss G., Khairallah S.A., Rubenchik A.M., Depond P.J., and King W.E., Denudation of metal powder layers in laser powder bed fusion processes, *Acta Materialia* 114, (2016), 33-42.
- 6) The Laser Society of Japan *LASER Handbook*, Ohmsha (1982).
- 7) Spisz W.E., Weigand J.A., Bowman L.R., and Jack R.J., Solar absorptances and spectral reflectances of 12 metals for temperatures ranging from 300 to 500 K NASA Technical Note, NASA TN D-5353, (1969). 1-21.
- 8) Sato Y., Tsukamoto M., and Yamashita Y. Surface morphology of Ti6Al4V plate fabricated by vacuum selective laser melting, *Appl. Phys. B* 119, (2015), 545-549.
- 9) Sato Y., Tsukamoto M., Masuno S., Yamashita Y., Tanigawa D., and Abe N., Investigation of the microstructure and surface morphology of a Ti6Al4V plate fabricated by vacuum selective laser melting, *Applied Physics A* 122, (2016), 439.
- 10) Sato Y., Tsukamoto M., Shobu T., Yamashita Y., Yamagata S., Nishi T., Higashino R., Ohkubo T., Nakano H., and Abe N., Preheat effect on titanium plate fabricated by sputter-free selective laser melting in vacuum, *Applied Physics A* 124, (2018), 288.
- 11) Mizuguchi Y., Sato Y., Yoshida N., and Tsukamoto, M. Effect of input energy on hardness and surface quality in Ti64 by sputter-less selective laser melting with modulated pulse. *Journal of Laser Applications*, 33(1), (2021), 012031.
- 12) Hori E., Sato Y., Shibata T., Tojo K., and Tsukamoto M. Development of SLM process using 200 W blue diode laser for pure copper additive manufacturing of high density structure. *Journal of Laser Applications*, 33(1), (2021), 012008.