

# 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

大阪大学接合科学研究所 レーザプロセス学分野  
准教授 佐藤 雄二  
(2021年度 一般研究開発助成 AF-2021205-B2)

キーワード：純銅，選択的レーザー溶融法，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、レーザー金属積層造形法(Selective Laser Melting :SLM) と区分けされている。SLM 法は、レーザーを照射して、金属粉末を溶融・凝固して一層毎に 2D 形状を作り、これを繰り返し積み上げて 3D 形状を形成する。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。これらの特徴を生かして、最近では、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、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、歯科用ブリッジなどが応用例として挙げられている。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<sup>1~4)</sup>。アメリカ・ローレンスリバモア国立研究所のグループは、SLM 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<sup>5)</sup>。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、且つ従来のステンレス鋼の延性と同等の値を併せ持った造形が出来たと報告している。その一方で、高反射材料である銅の造形に関する報告は少ない。銅は、図 1<sup>6)</sup> に示す様に従来のレーザー波長である 1 $\mu$ m の吸収率は僅か 10% と低いため、従来の SLM 法では高品質な造形を行うことが難しかった。銅の積層造形においては、ドイツの Concept Laser 社が銅合金の造形を、Trumpf 社が緑色レーザーを用いて純銅の造形を行ったと報告されている。一般に銅の光吸収率に関しては、波長が短くなるにつれて高くなり、波長 400nm の青色光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 $\mu$ m と比べると約 6 倍高いことが知られているが、高温領域での光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<sup>7)</sup>。波長 1000nm のレーザーを純銅基板に照

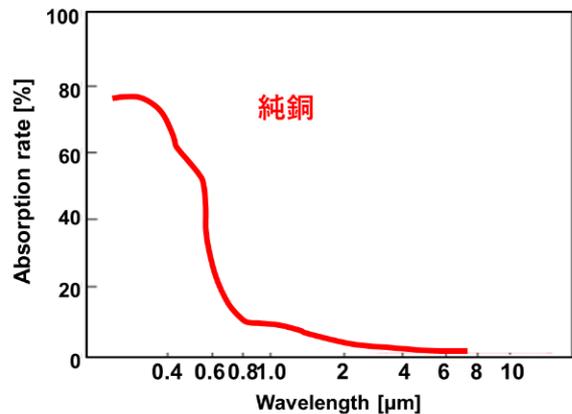


図 1 銅の光吸収率

射した場合、室温 (21 $^{\circ}$ C) での反射率は 96% であるのに対して 200 $^{\circ}$ C では 76.3% と大きく変化する。つまり、レーザー照射による基板温度の上昇に従い、基板に吸収されるエネルギーが変化する。しかし、高温領域での反射率に関してはその性質を十分理解するに至っていない。

そこで本研究では、1400 $^{\circ}$ 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た銅の光反射率の測定を行った。さらに本結果を基に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。

## 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、 $\Phi$ 9.5mm、表面粗さ Ra<5nm の純度 99.5% の銅板を用いた。加熱プロセスには、1500 $^{\circ}$ C まで加熱可能な真空ヒーター (BHS-1GR-P-MAX1400 $^{\circ}$ C テルモセラ製) を用い、昇温速度 26 $^{\circ}$ C/min で 800 $^{\circ}$ C まで銅板を加熱した。光源には、波長 450nm と 980nm 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 10Pa まで減圧した後、 $1.0 \times 10^5$  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。

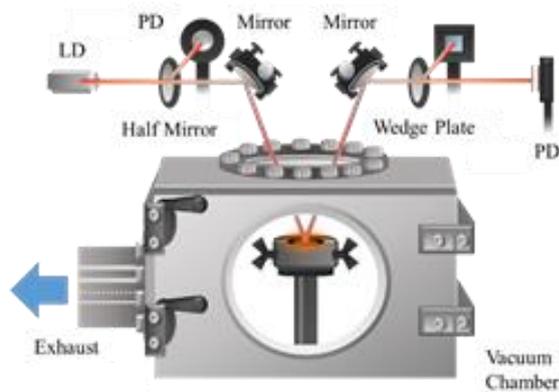


図2 高温サンプルの相対反射率測定概略図

## 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 $\mu\text{m}$ 、標準偏差 12 $\mu\text{m}$ である。

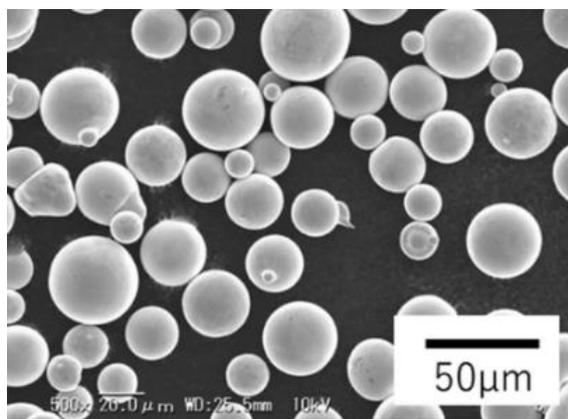


図3 純銅粉末のSEM像

次に、開発した青色半導体レーザ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。レーザは波長 450nm、最大出力 200Wの青色半導体レーザを用いた。出射したレーザは、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。このときレーザスポット径は FWHM で 250 $\mu\text{m}$ 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4 (b))。この状態でレーザを照射する<sup>8~12)</sup>。レーザの掃引方法は、リニアラスタ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<sup>11, 12)</sup>。ハッチング距離は、リニアラスタスキャンの隣り合うレーザの間隔と定義し、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。

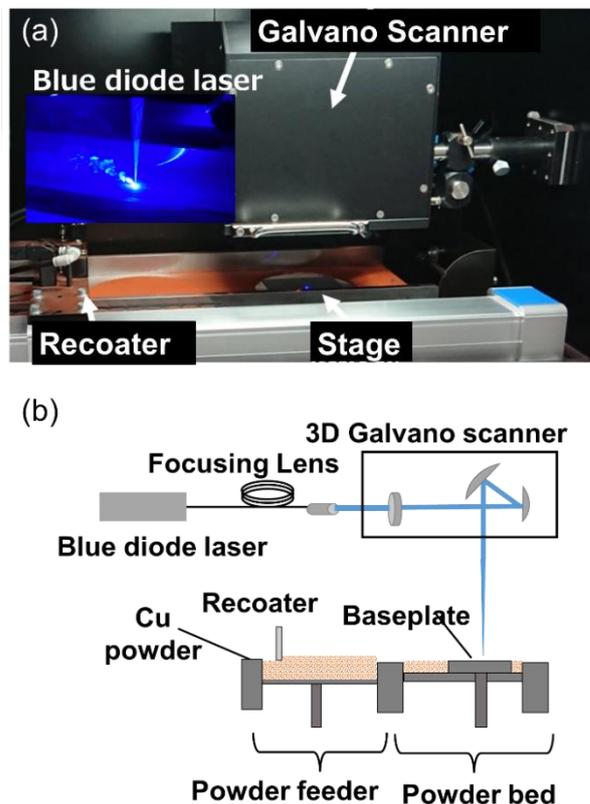


図4 青色半導体レーザを用いた粉末床溶融結合装置の概略図 (a) 装置外観, (b) 実験概略図

表1 実験条件

Fixed Factors	Value
Laser power [W]	200
Spot diameter (FWHM) [ $\mu\text{m}$ ]	250
Scanning speed [mm/s]	200
Hatching distance [ $\mu\text{m}$ ]	200
Hatch rotation angle [ $^{\circ}$ ]	90
Layer thickness [ $\mu\text{m}$ ]	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 450nm と 1064nmとした。800°Cまでの温度領域では、450nmでは3%、1064nm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450nmで38%、1064nm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)<sub>2</sub>、CuCO<sub>3</sub>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)<sub>2</sub>、CuCO<sub>3</sub>のピークが消失し、Cu<sub>2</sub>Oの僅かなピークが見られた。このCu<sub>2</sub>O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Cu<sub>2</sub>O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Cu<sub>2</sub>O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。

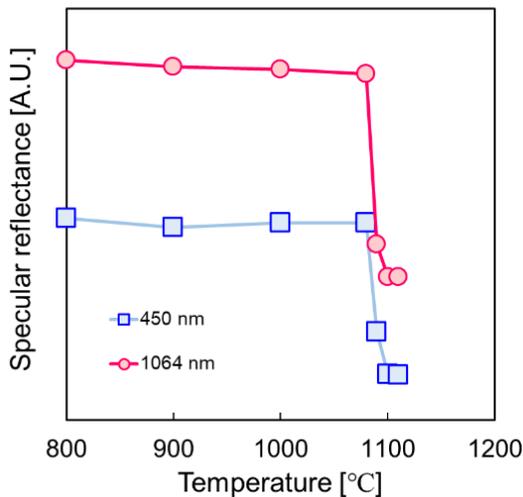


図5 銅層相対反射率の温度依存性

#### 3・2 純銅の積層造形における造形体積の影響

図6に、造形サンプルの幅と積層数をパラメータに造形体積を変えたときの外観を示す。積層長さは10mmに固定し、積層幅は1~5mm、積層数は8~32層とした。図6に示す様にSUS基板上にこれらのパラメータで造形した。造形した試料をそれぞれ切断して相対密度を測定した結果を図7に示す。その結果、積層幅が1mmで層数が8層の場合、相対密度は99.5%であったが、層数を16層に増加すると相対密度は99.5%となり、層数が増えると相対密度が減少することがわかった。積層幅3mmと5mm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みられた。ここで図7を体積に換算した結果を図8に示す。銅造形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、積層総数が増加して体積が増加したときに造形欠陥である空隙や層間剥離は上層に多くみられた。

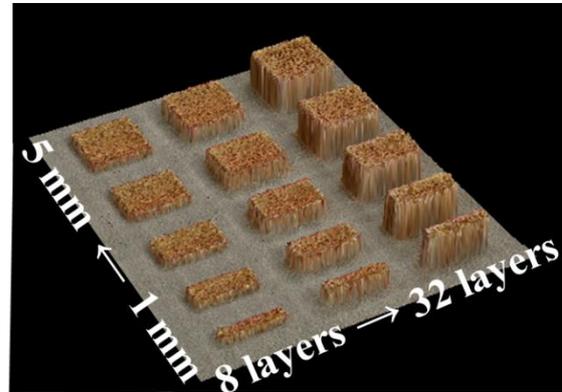


図6 造形サンプルの外観 (積層数8~32層, 幅1~5mm)

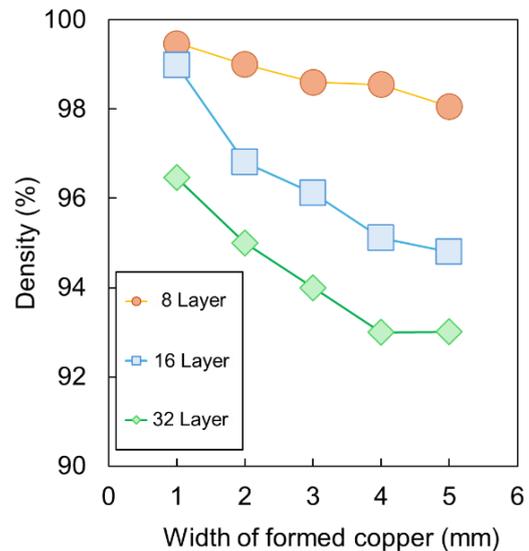


図7 造形体積に対する相対密度依存性

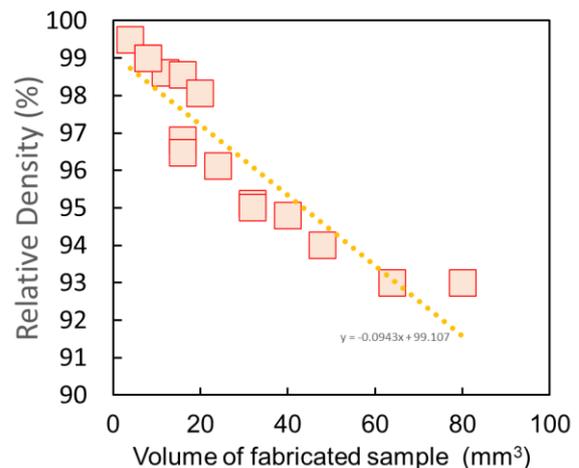


図8 造形体積に対する相対密度

### 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大きくして 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 200mm/s、レーザ出力 200W 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 50mm/s、レーザ出力 50W で造形した条件、造形サンプル(3)は、初層は掃引速度 200mm/s、レーザ出力 200W とし、5 層目以降は掃引速度を 50mm/s とし、それぞれ積層造形を行った。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 の条件と同等である。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。

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 <sup>st</sup> -4 <sup>th</sup> layer), 50 (5 <sup>th</sup> -16 <sup>th</sup> layer)

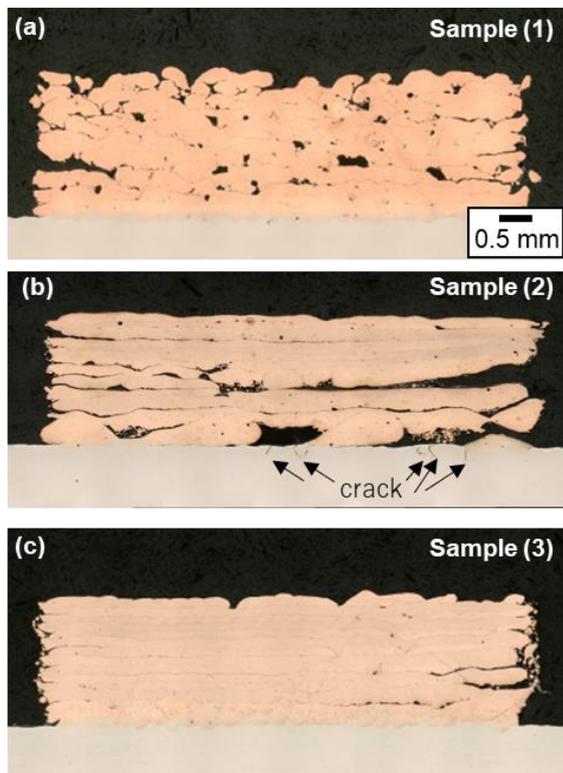


図 9 レーザスポットの掃引速度を変えて入熱量を変えて造形した銅造形サンプル(a) 200 mm/s, (b) 50mm/s, (c) 200 mm/s で 4 層毎に 50 mm/s 減速

図(a)のレーザの掃引速度が 200 mm/s の時は、SUS 基板と銅層は緻密な造形物が形成されているが、積層総数が増加するほど空隙やポイドが増加していることがわかる。一方、図(b)の様に掃引速度が 50mm/s と入熱量が高い場合では、SUS 基板界面でクラックや層間剥離が見られるもの

の、上層での空隙が減少した。次に図 9 (c)に示す様に最初の 4 層は掃引速度を 200mm/s とし、5 層目以降は 50mm/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。ここで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)は積層数が上が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。これは入熱量が大きいため銅粉末だけでなく基板への熱影響が大きくなり、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と推察される。一方、4 層毎に入熱量を大きくした造形サンプル(3)は、基板近傍から上層にかけて相対密度に大きな

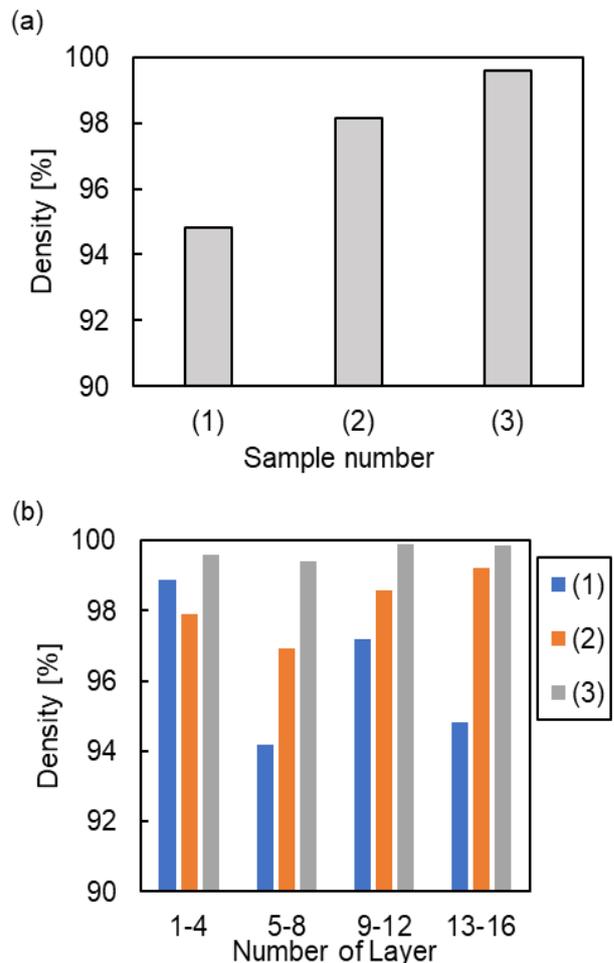


図 10 (a) 造形サンプル全体の相対密度評価, (b) 各層での相対密度評価

変動は無く造形することが出来た。今回の試験結果では、サンプルサイズに適した入熱が出来たものと考えられる。

### 3・4 純銅造形における欠陥形成の考察

SUS 基板上に純銅層を形成した本実験では、初層では銅粉にレーザを照射すると、銅粉は基板上で熔融する場合と、銅が造形された上に銅層を造形する場合が考えられる。熔融銅の濡れ性は、熔融銅の温度および基板の温度に依存する。ここで濡れ性の指標である接触角  $\theta$  は、ヤングの方程式によって次式で表すことができる図 1 1。

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

ここで、固相液相表面張力  $\gamma_{so}$  および  $\gamma_{sl}$  はそれぞれ固体および液体の表面張力であり、 $\gamma_{lg}$  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表される(式 2)。

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

ここで、 $\sigma_L$  は液体の表面張力、 $M$  は分子量、 $\rho$  は密度、 $T_c$  は臨界温度、 $T$  は絶対温度、 $k$  は定数 ( $\approx 2.1$ ) 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  $\sigma_L$  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、基板に対する熔融銅の濡れ性が向上したと考えられる。

SUS 基板近傍での熔融銅の挙動は、SUS は熱伝導率が低いため、熔融銅と SUS 基板の温度は高くなる。その結果、熔融金属は基板上に濡れ広がり、緻密な層を形成する。入熱量が高くなり過入熱となると、基板が溶け、Fe と Cu の金属間化合物層が形成されてしまい、これがクラック等の発生原因となった。一方、積層数が多くなり銅層上への熔融銅は、銅の熱伝導率が高いため、銅層と熔融銅の温度が低くなり、濡れ性が低下する。濡れ性が低下すると接触角  $\theta$  が大きくなるので、これがポイドや層間剥離層の形成要因となってしまう。入熱量が高くなると、基板側の温度と熔融銅の温度が上がり、濡れ性が向上し、緻密な造形が出来たものと考えられる。従って、積層体

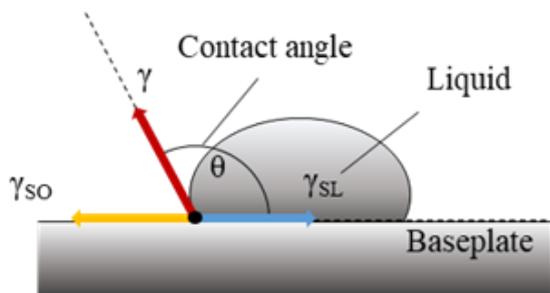


図 1 1 基板と熔融銅の濡れ性

積に適したレーザの入熱が造形欠陥の防止に重要な因子となることがわかった。

### 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 1 2 に造形した純銅ラティス構造を示す。造形サイズは、 $27 \times 27 \times 27 \text{mm}$  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  $4.4 \text{g/cm}^3$  のラティス構造の 3D 造形をすることが出来た。

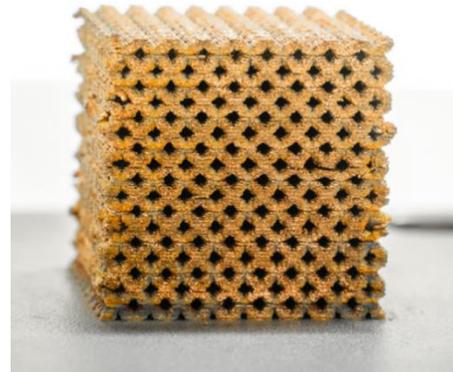


図 1 2 純銅のラティス構造の造形

## 4. 結論

本報では、AM 技術の 1 つである SLM 法に青色半導体レーザを用いることで、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、450nm で 38%、1064nm では 52% 反射率が減少することがわかった。
- 2) 純銅の造形したサンプルの相対密度を測定した結果、造形体積が大きくなるほど、相対密度が減少する傾向にあることがわかった。
- 3) 純銅の積層造形において入熱量を 5 層目から変えた造形サンプルでは相対密度が 99% となり最も相対密度が高い造形物となった。従って積層体積に適したレーザの入熱が造形欠陥の防止に重要な因子となることがわかった。

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構築のためのキーマテリアルとして注目されており、それに併せて純銅のレーザ加工の需要がますます高まっている。そのような状況の中で、青色半導体レーザを用いた純銅の積層造形を実現した本研究成果は、純銅の設計の自由度が高くなることに加え、従来の加工方法では実現できなかった高付加価値製品を作り出す事が可能となり、真の意味のテーラーメイドものづくりを実現する技術となり得る。

## 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の研究助成を受けて行われたものであり、深く感謝の意を表します。

## 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.