

銅系材料へのレーザ粉末床溶融結合の適用と課題

Development of Copper-based Materials
by Laser-powder Bed Fusion and its Challenges

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻
助教 小笹良輔
Ryosuke Ozasa

兵庫県立大学
金属新素材研究センター
特任教授・副センター長 柳谷彰彦
Akihiko Yanagitani

兵庫県立工業技術センター 所長
兵庫県立大学 金属新素材研究センター
特任教授 (兼任) 山崎 徹
Toru Yamasaki

大阪大学 大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻 教授
大阪大学工学研究科附属
異方性カスタム設計・AM研究開発センター
教授・センター長 (兼任) 中野貴由
Takayoshi Nakano

1 はじめに

銅 (Cu) および Cu 合金は、優れた導電性や熱伝導性をもつため、主に電線や伸銅品、熱交換器として産業界で幅広く利用されており、鉄鋼材料などとともに、現在のデジタル化社会を支える社会基盤材料の一つである^{1,2)}。2030年までの持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals : SDGs) の達成に向けて、自動車電動化やスマートグリッドの構築・発展が社会潮流となる中、Cu 需要のさらなる拡大が予測されている³⁾。加えて、Cu 元素は COVID-19 の不活性化に影響することから⁴⁾、抗菌・抗ウイルス材料として Cu 系材料を活用する動きが始まっている。こうした多様なニーズに対応すべく、Cu 系材料の複雑形状化や機能性制御が必要とされているが、鋳造や延伸といった従来の材料創製プロセスのみで実現するには限界がある。

こうした中、所望の材料形状を高精度に創製可能な手法として、金属 Additive Manufacturing (AM) 技術のうち、複雑造形を可能とするレーザ粉末床溶融結合 (Laser-Powder Bed Fusion : PBF-LB/M) が注目されている^{5,6)}。PBF-LB/M は、レーザ技術の進歩とともに著しい発展を遂げており、その適用対象材料は高融点金属材料やセラミックスまでも網羅するようになってきた。加えて、近年筆者らのグループは、PBF-LB/M を超急冷・指向性温度場を創出するための手法とみなし、当該手法を駆使することで階層的な凝固組織や結晶集合組織などの材質を人為的に制御し、結果として金属材料の機能性制御を実現可能としてきた⁷⁻¹⁸⁾。こうした PBF-

LB/M による材質制御は、一部の析出物をともなう材料を除いた数多く金属種に対して適用可能である。PBF-LB/M 特有の組織制御により、チタン (Ti) 基合金でのヤング率制御⁷⁾、鉄 (Fe) 基合金鋼での耐腐食性向上⁸⁾、ハイエントロピー合金での相分離相の单相化による真の強制固溶硬化⁹⁾、純クロム (Cr) における高温酸化特性改善¹⁰⁾、アルミニウム (Al) 合金の高強度化¹¹⁾ など、AM ならではの機能性付与・高付加価値化が実現されている。

一方で、Cu および Cu 合金に関する PBF-LB/M 研究は、他の金属・合金種に比べて、一般的な造形装置に搭載されるレーザ波長 (1064 nm) に対する Cu のエネルギー吸収効率の低さから大幅に遅れている。例えば、AM に関する専門的な学術雑誌である *Additive Manufacturing* 誌 (2022年8月時点で IF = 11.6) に掲載された総論文のうち、Cu および Cu 合金に対する PBF-LB/M の論文数の割合はわずか 1 % 程度にとどまっている (図1)。そのうち、PBF-LB/M による Cu および Cu 合金を対象にした材質・機能性制御に関する研究報告はほとんどなく、緻密化を目的とした研究が多くを占める。その原因は、低レーザ吸収率・高熱伝導性といった Cu 特有の物性値に由来する。低レーザ吸収率や高熱伝導性は、Cu 系材料粉末の溶融不足と粉末同士の融合不良を引き起こすため、PBF-LB/M による Cu 系材料の緻密化や材質制御にはレーザ/粉末間で生じる様々な物理現象の理解や、粉末設計、さらには造形プロセスの最適化が必須となる。

本稿では、PBF-LB/M による Cu 系材料の緻密化に向けた課題とその解決方法について解説するとともに、筆者らが取

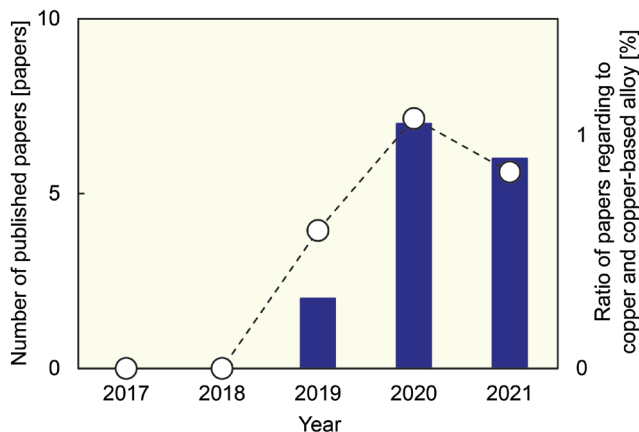


図1 Additive Manufacturing 誌 (Elsevier社) に掲載されているCuおよびCu合金のPBF-LB/M造形に関する論文数(棒グラフ)と総論文数に占める割合(○プロット)の推移(Online version in color)

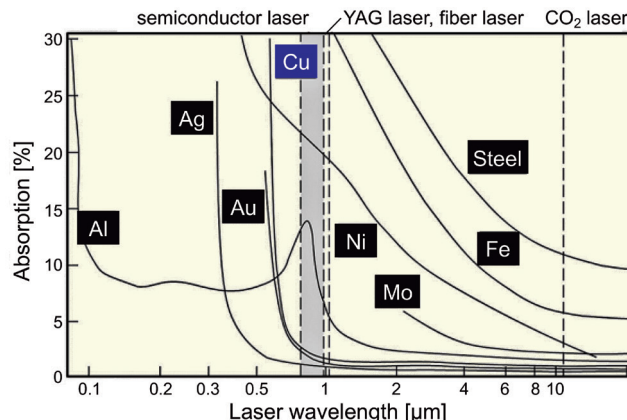


図2 各種金属元素におけるレーザー吸収率のレーザー発振波長依存性(Online version in color)

り組んでいるCu合金の高機能化に関する成果の一部について紹介する。

2 CuおよびCu合金におけるPBF-LB/M造形の課題

各金属元素におけるエネルギー吸収率はレーザー波長に対して強い依存性をもつ¹⁹⁾(図2)。したがって、PBF-LB/Mではレーザー波長を考慮した適切なレーザー媒質の選択と造形条件の最適化が必要となる。例えば、一般にレーザー加工用途で利用されることの多いCO₂レーザー($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$)は、Feや鋼に対してはレーザー吸収率が比較的高いが、Alなどの非鉄金属に対する吸収率は低い。最近の主流であるPBF-LB/M装置にはYbファイバーレーザー($\lambda = 1064 \text{ nm}$)が搭載されているが、ほとんどの金属に対して高いレーザー吸収率を示すものの、Cuは低レーザー吸収率となることから入熱効率は低い。加えて、Cuは熱伝導率が高いことから、粉末熔融に必要な熱が造形プレートや造形体などの周囲へ伝導しやすい。その結果、CuやCu合金は粉末の熔融不足を生じやすく、他の金属や合金と比較して、PBF-LB/Mを用いて緻密な造形体を作製するには過剰なレーザーエネルギー投入が必要となる。実際にYbファイバーレーザーを適用して作製された純Cu造形体(図3)では、lack of fusion型のポアや未熔融粉末の残存、上下層の結合不良といった典型的な融合不良が見られている。

一般に金属はレーザーの吸収率が比較的低いことから、PBF-LB/Mプロセス中に照射されたレーザーは、既凝固部や粉末部、融液部の各場所にてそれぞれ一定の割合で反射され、その残りが金属に入熱するためのエネルギーとなる。粉末層内部に侵入したレーザーは、粉末間で多重反射し、その都度エネルギーを粉末に与える。こうした一連のレーザー/材料間の相互作用

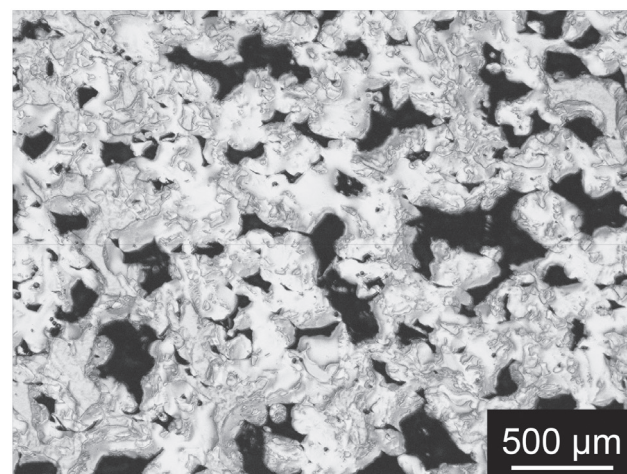


図3 Ybファイバーレーザーにより作製された純Cu造形体の光学顕微鏡像

における粉末の正味のレーザー吸収率は、金属種に応じたレーザー吸収率(図2)だけではなく、粉末層の粒度分布や充填密度等の材料条件にも強く依存して変化する²⁰⁾。最近では、レイトレーシング法などの計算的手法により、粉末床でのレーザー吸収・反射・散乱挙動の理解が進んできている^{21,22)}。

3 CuおよびCu合金造形体の緻密化に向けたアプローチ

PBF-LB/MプロセスにおけるCu系材料の緻密化を図るための戦略は、熱エネルギーの材料粉末への効率的な投入に集約されており、そのアプローチは主に熱源(レーザー媒質)開発・プロセス改良および粉末改質に大別されている。3.1項と3.2項では、各アプローチによるCu系材料の緻密化に向けた取り組みの事例について紹介する。

3.1 レーザ媒質とプロセス条件の検討

前述のように、純CuはPBF-LB/Mで利用されることの多い波長帯 (1000-1100 nm) のレーザーに対して、粉末状態で約18 %の低いレーザー吸収率を示す²³⁾ ため、高密度造形体の作製は容易ではない。この問題を解決するには、短波長のレーザー媒質を選択することが有効となる。例えば、緑色ダイオードレーザー (波長515 nm) をパルスレーザーとして純Cu造形に適用することで、Lykovら²⁴⁾ は88.1 %、Imaiら²⁵⁾ は96.6 %、Colopiら²⁶⁾ は99.1 %の密度を有する造形体の作製に成功している。青色ダイオードレーザー (波長450 nm) は、1000-1100 nmの発振波長を示すレーザーと比較して、PBF-LB/M用粉末にて約2.5倍高いレーザー吸収率を示す²⁷⁾。Horiら²⁸⁾ は、当該レーザーを用いて高い入熱効率を得た結果、99.1 %の純Cu緻密体の作製に成功している。一方で、Zhangら²⁹⁾ は、レーザーのエネルギー分布に注目し、従来のガウシアン型ビームと比較して、フラットトップ型ビームはAMプロセスでのエネルギー損失を低減可能であることを提案している。

加えて、純Cuに対する投入エネルギー密度を向上する目的で、レーザーの高出力化が検討されている (表1)²⁹⁻⁴¹⁾。単位

体積当たりの投入エネルギー密度は $E=P/vdh$ [J/m^3] (レーザー出力: P [W]、走査速度: v [m/s]、走査間隔: d [m]、積層厚さ: h [m]) として算出され、PBF-LB/Mの各種造形パラメータを統一的に扱うための入熱に関する指標として、広く利用されている。図4には、レーザー出力を75-800 Wの間で変化させた場合における、投入エネルギー密度に依存した純Cu造形体における密度変化を示している。図4から理解されるように、造形体密度は、投入エネルギー密度の上昇にともない増加し、200-500 J/mm^3 にて密度のピークを示す。一方で、過剰なエネルギーの投入は過溶融の原因となり、球状欠陥の形成により密度の低下をもたらす。したがって、純Cuの緻密化を実現するには、高出力レーザーの入熱挙動を適切に制御することが重要となる。加えて、Lykovら⁴¹⁾ は、造形プレートを予備加熱し、レーザーによる入熱不足を補完することでポアの低減に成功している。しかしながら、これまでのPBF-LB/M研究で得られた純Cu造形体の密度はいずれも99.5%未満である。今後のレーザー技術の研究・開発の発展により、純Cu造形体のさらなる緻密化が期待される。

表1 純Cu造形体の造形パラメータと特性

Power [W]	Scanning speed [mm/s]	Layer thickness [μ m]	Pitch [μ m]	Energy density [J/mm^3]	Density [%]	Electric conductivity [%IACS]	Thermal conductivity [W/mK]	Tensile strength [MPa]	Yield stress [MPa]	Elongation at break [%]	Micro hardness [HV]	Ref.
500	800	30	90	231.5	99.3	94 ± 1	—	211 ± 4	122 ± 1	43 ± 3	—	2021 ³⁰⁾
500	400	30	90	463.0	98.8	89	—	270	—	—	93	2020 ³¹⁾
200	400	30	80	208.3	99.1	—	—	248 ± 8.5	—	—	84 ± 4.2	2020 ³²⁾
800	300	50	100	533.3	96.6	—	—	—	—	—	—	2020 ²⁵⁾
300	400	30	50	500.0	84	—	—	—	—	—	—	—
800	400	30	90	740.7	98	88 ± 2	336 ± 7	—	—	—	—	—
800	400	30	70	952.4	98	86 ± 2	329 ± 11	—	—	—	—	2019 ³³⁾
600	200	30	90	1111.1	98	83 ± 3	317 ± 12	—	—	—	—	—
190	400	20	60	395.8	82	—	—	—	—	—	61.48	2019 ³⁴⁾
200	300	45	50	296.3	85.8	50.3	—	—	—	—	—	2019 ³⁵⁾
725	400	30	120	503.5	98	39	—	125 ± 11	—	—	—	2019 ³⁶⁾
650	1000	30	120	180.6	94.7	—	—	—	—	—	—	—
800	300	50	25	2133.3	95.7	—	—	—	—	—	—	—
800	300	50	40	1333.3	95.9	—	—	—	—	—	—	—
800	300	50	50	1066.7	95.5	—	—	—	—	—	—	—
800	300	50	75	711.1	96.4	—	—	—	—	—	—	2018 ³⁷⁾
800	300	50	100	533.3	96.6	—	—	—	—	—	—	—
800	300	50	120	444.4	96	—	—	—	—	—	—	—
125	2000	30	20	104.2	64.1	—	—	—	—	—	—	—
100	600	30	20	277.8	69.3	—	—	—	—	—	—	—
75	300	30	20	416.7	69.5	—	—	—	—	—	—	2018 ³⁸⁾
150	900	30	20	277.8	71	—	—	—	—	—	—	—
75	900	30	20	138.9	63	—	—	—	—	—	—	—
600	1500	50	—	—	97	—	—	—	—	—	—	2018 ³⁹⁾
195	400	30	80	203.1	83	—	—	—	—	—	—	2017 ⁴⁰⁾
200	100	50	120	333.3	88.1	—	—	149	—	—	—	2016 ⁴¹⁾
800	600	50	100	266.7	96.74	—	—	—	—	—	—	2014 ²⁹⁾

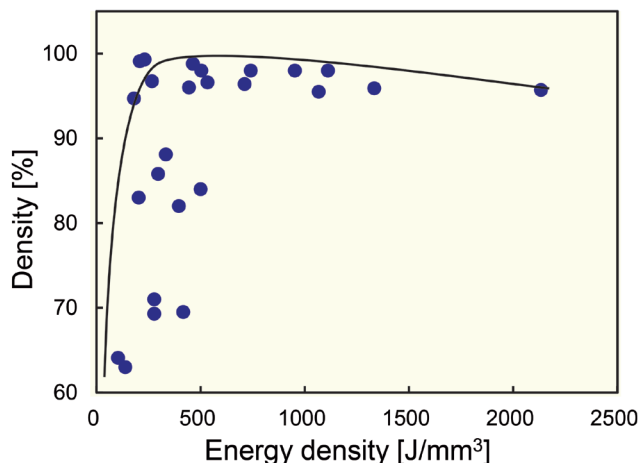


図4 純Cu造形体における密度の投入エネルギー密度依存性 (Online version in color)

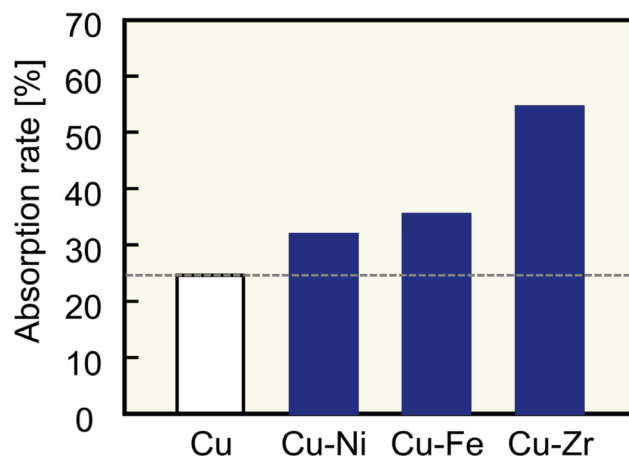


図5 Cu-X合金粉末におけるレーザー吸収率の変化。文献¹⁸⁾より改変引用 (Online version in color)

3.2 Cu粉末改質によるレーザー吸収率の向上

Cu系材料造形体のさらなる緻密化を実現するために、原料Cu粉末改質によるレーザー吸収率の向上が図られている。中でも、第二、第三元素のCuへの均一固溶化(合金化)が最も盛んに検討されている。例えば、Cu-15Ni-8Sn (wt%)合金は、Niや錫(Sn)などの元素の固溶によりレーザー吸収率が向上し、Ybファイバーレーザーによる造形であっても99.4%⁴²⁾の高い造形体密度が得られる。しかしながら、Matthiessen則に基づくと、Cu合金の導電率は固溶元素の添加にともない低下する。つまり、合金化によるレーザー吸収率上昇と導電率低下はおおよそトレードオフの関係にあり、両者を両立するためには、最低限の元素添加量でレーザー吸収率を上昇させることが肝要となる。こうした背景のもと、1 wt%以下の低添加元素濃度によりCuを合金化し、レーザー吸収率を向上するための研究が行われている⁴³⁻⁴⁵⁾。とりわけ、ジルコニウム(Zr)は、NiやFeなどの他の元素に比べて、合金化によりCuのレーザー吸収率を効率的に向上^{46,47)}(図5)し、Cu-0.8Zr (wt%)合金では99.5%以上の緻密体を作製することが可能となる¹⁸⁾。これらの粉末以外にも、Cu-Cr-Ag系合金⁴⁸⁾、Cu-Cr-Zr系合金^{49,50)}などの研究・開発が進められている。

粉末合金化以外の方法として、Jadhavら⁵¹⁾は、Cu-0.3Cr (wt%)粉末へのカーボンナノ粒子添加を試みている。当該方法は約60%の高いレーザー吸収率を有する粉末を作製できるものの、カーボン粒子が溶融池に沿って局在化し造形不良が生じることから、緻密化に対するポジティブな影響は得られていない。さらに同研究グループは、Cu粉末に表面改質を施すことでレーザー吸収率の向上を図っている。具体的には、窒素環境下にてCu-1Cr (wt%)粉末に熱処理を施し、窒化クロム(CrNあるいはCrN₂)を粉末表面へと局在的に析出させている⁵²⁾。当該手法では、レーザー吸収率の高い第二相をレーザー／

粉末による反応場、すなわち粉末表面近傍へと局在化させることにより、レーザー吸収現象を効果的に誘導することに成功し、70%近いレーザー吸収率を有するCu合金粉末の作製と密度99.1%の緻密体を得ている。同様の設計概念のもと、約60 nm厚さのSn被膜を表面コーティングした純Cu粉末が作製されており、PBF-LB/Mを適用($P=500$ W, $v=600$ mm/s, $d=0.105$ mm, $h=0.03$ mm, Ybファイバーレーザーを使用)することで、99.6%の高い密度を有するCu-0.3Sn (wt%)合金が造形されている⁵³⁾。

原料粉末の粒子サイズも検討すべき粉末設計戦略の一つである。Quら⁵⁴⁾は、粒径5-30 μ m ($D_{50}: 14 \mu$ m)の純Cu粉末を原料として用いることで、密度99.5%以上の緻密体を得ている。当該研究のポイントは、10 μ mの積層厚さ($P=220$ W, $v=600$ mm/s, $d=0.05$ mm, $h=0.01$ mm)により粉末床を薄く形成することによる再溶融回数の増加、粉末微細化により高頻度に生じるレーザー多重散乱を利用してレーザー吸収総量の増加を図っていることにある。

4 PBF-LB/MによるCu系材料の材質制御

PBF-LB/Mによる材料創製プロセスは、幅広いプロセス条件での選択的なレーザー照射と、他のプロセスでは到達しえない 10^5 - 10^7 K/s程度⁵⁵⁾の高い冷却速度を特徴とする。これらを人為的に制御することで、多くの金属種において結晶集組織や優先結晶方位などの材質パラメータ制御とそれに基づく機能的制御が実現されている⁷⁻¹⁸⁾。こうした金属組織制御のポイントは、レーザー熱源による入熱と熱拡散による抜熱のバランスにあり、溶融池近傍での温度分布や温度勾配、固液界面移動速度と方向などの制御因子が重要となる。一方で、

Cuでは低レーザー吸収率のため入熱状態が不安定化しやすく、高熱伝導率のため抜熱挙動の制御が困難となる。したがって、組織制御に重要な入熱／抜熱バランスをCu系材料にて最適化するには、フィジカル・サイバー両空間による高度な融合技術を駆使したレーザー走査・材料設計が求められることから、材質を基軸にした機能性制御はほとんど実現されていない。

図6には、筆者らがPBF-LB/M造形のXスキャンストラテジー（X方向へのレーザー走査の層ごとの繰り返し）を適用することで得た、純Cu造形体、Cu-0.8Zr (wt%) 合金造形体およびCu-0.8Zr 鋳造材における逆極点図方位マップを示す¹⁸⁾。なお、図6では観察面の法線方向への結晶方位が投影されている。純CuおよびCu-0.8Zr合金はいずれも同じパラメータにより造形されているが、形成された結晶集合組織は両材料で大きく異なっている。Cu-0.8Zr合金は、PBF-LB/Mにより造形方向に伸展した柱状粒組織となる。この際、造形方向への結晶粒サイズは積層厚さを超えていることから、各層の結晶がエピタクシアル成長しつつ上方への結晶成長が生じていることが理解される。一方で、純Cu造形体では、内包される多数のポアや未溶融部が、凝固時のエピタクシアル成長を阻害し、結晶成長が不連続化することで、不定形な等軸粒組織が形成される。このことは、PBF-LB/Mによる結晶集合組織形成とその制御には、材料の緻密化が必要条件であることを示している。

結晶形成により導入される格子欠陥は、Cu系材料の導電性をはじめとする機能性に大きな影響を及ぼす。図7には、材料ごとの電気抵抗率の測定結果を示している。PBF-LB/Mで作製されたCu-0.8Zr合金造形体は最も低い電気抵抗率を示す¹⁸⁾。合金を完全固溶体とみなすと、合金における電気抵抗率は、一般にMatthiessen則にしたがい、 $\rho_T^{ss} = \rho_T^{pure} + \sum C_i \cdot \Delta \rho_i$ (ρ_T^{ss} : 測定温度 T における合金の電気抵抗率 [$\Omega \cdot m$],

ρ_T^{pure} : 測定温度 T における純金属の電気抵抗率 [$\Omega \cdot m$], C_i : i 番目の溶質濃度 [mass %], $\Delta \rho_i$: 溶質元素 i の単位濃度あたりの電気抵抗率への寄与 [$\Omega / \text{mass \%}$]) として算出される。電気抵抗率に対して溶質濃度の影響のみを考慮するのであれば、Cu-0.8Zr合金造形体の電気抵抗率は、純Cu造形体よりも高値となることが計算されるが、図7では純Cu造形体がより高い電気抵抗率を示す。純Cu造形体が内包するポア内には、極めて高い電気抵抗率のアルゴンガスが充填されている。つまり、絶縁体に近い電気抵抗率のポアが造形体内部に存在することが、純Cu造形体の電気抵抗を増加する主要因となる。興味深いことに、Cu-0.8Zr合金のPBF-LB/M造形体と鋳造材は同等の密度と組成を示すものの、Cu-0.8Zr合金造形体の方が優れた導電性を示す。両材料間での差異は、転位⁵⁶⁾ や結晶粒界⁵⁷⁾ などの内包された格子欠陥に由来するものと考えられる。図6に示すように、鋳造材の等軸粒組織に対して、造形体は異方的形状を有する柱状晶組織からなり、Cu-Zr合金造形体では電気抵抗測定方向である造

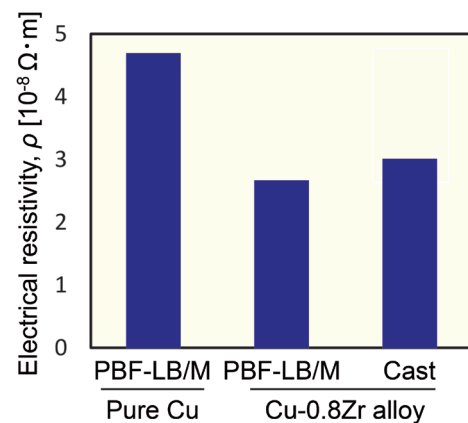


図7 純Cu造形体、Cu-0.8Zr合金のPBF-LB/M造形体と鋳造材における電気抵抗率の測定結果。文献¹⁸⁾より改変引用 (Online version in color)

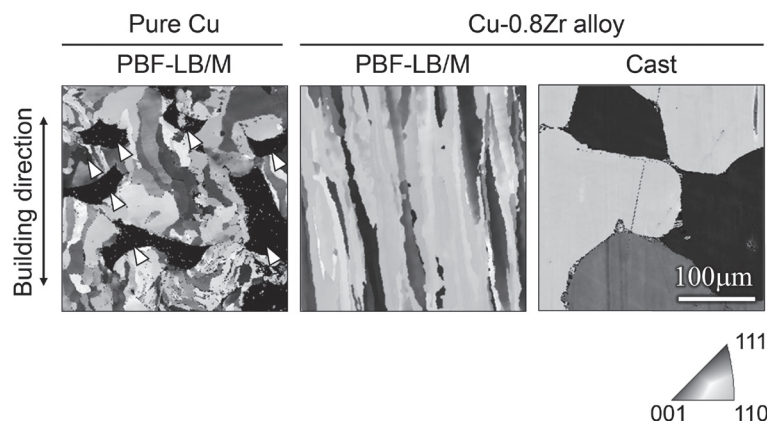


図6 純Cu造形体、Cu-0.8Zr合金のPBF-LB/M造形体と鋳造材における逆極点図方位マップ。矢頭：ポア部。Cu-0.8Zr合金造形体の結晶粒は造形方向へと優先的に伸長している。文献¹⁸⁾より改変引用

形方向を横切る結晶粒界数が少ない。つまり、PBF-LB/M特有の造形方向に伸長した柱状晶組織の形成によって、電子移動の障壁となる結晶粒界などの格子欠陥密度が低減し、電気抵抗率の低下をもたらしたものと推察される。

5 おわりに

Cuは重要な社会基盤材料の一つであり、近未来社会におけるデジタル・電動化技術の構築とさらなる発展にともない、その需要はますます増大することが見込まれている。一方で、最先端モノづくり技術であるPBF-LB/Mを用いた純CuやCu合金粉末の研究開発は現段階では黎明期にあるとはいえ、緻密なCu系材料造形体の作製が実現され始めたばかりである。Cu系材料にさらなる機能性を付与するためには、金属凝固組織や格子欠陥などの材質制御が不可欠となる。今後のレーザ/粉末間に生じる物理現象と創出される急冷・指向性温度場の高精度制御、入熱/抜熱バランスを考慮したプロセス条件やレーザ走査パターンとの設計と最適化により、Cu系材料の緻密化と形状制御のみならず、既存の材料創製プロセスでは不可能な、材質制御に基づく機能性制御がPBF-LB/Mにより実現可能になるものと期待される。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(S)(JP18H05254)、基盤研究(B)(22H01812)、ならびに戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)次期「戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)」の課題候補「マテリアルプロセスイノベーション基盤技術の整備」に係るフィージビリティスタディ(FS)実施に関する調査研究個別テーマの技術実現性等調査(研究課題名:金属3Dプリンティングによる異方性カスタム新市場の創成～骨量から骨質医療への変革～/3Dプリンター用新規合金設計およびレシピ提案事業)の支援によって実施された。

参考文献

- 1) W.G. Kannuliik and T.H. Laby : Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci., 121 (1928) 788, 640.
- 2) R.W. Quick, C.D. Child and B.S. Lanphear : Phys. Rev., 11 (1895) 6, 412.
- 3) The International Copper Association (ICA) : <https://copperalliance.org/resource/ev-motors-boost-copper-demand/>
- 4) N. van Doremalen : N. Engl. J. Med, 382 (2020), 1564.
- 5) N. Ikeo, H. Fukuda, A. Matsugaki, T. Inoue, A. Serizawa, T. Matsuzaka, T. Ishimoto, R. Ozasa, O. Gokcekaya and T. Nakano : Crystals, 11 (2021) 8, 959.
- 6) N. Ikeo, T. Matsumi, T. Ishimoto, R. Ozasa, A. Matsugaki, T. Matsuzaka, O. Gokcekaya, Y. Takigawa and T. Nakano : Crystals, 11 (2021) 9, 1074.
- 7) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S.-H. Sun and T. Nakano : Scr. Mater., 132 (2017), 34.
- 8) S.-H. Sun, T. Ishimoto, K. Hagihara, Y. Tsutsumi, T. Hanawa and T. Nakano : Scr. Mater., 159 (2019) 15, 89.
- 9) T. Ishimoto, R. Ozasa, K. Nakano, M. Weinmann, C. Schnitter, M. Stenzel, A. Matsugaki, T. Nagase, T. Matsuzaka, M. Todai, H.S. Kim and T. Nakano : Scr. Mater., 194 (2021), 113658.
- 10) O. Gokcekaya, N. Hayashi, T. Ishimoto, K. Ueda, T. Narushima and T. Nakano : Addit. Manuf., 36 (2020), 101624.
- 11) Y. Ekubaru, O. Gokcekaya, T. Ishimoto, K. Sato, K. Manabe, P. Wang and T. Nakano : Mater. Des., 221 (2022), 110976.
- 12) S.-H. Sun, K. Hagihara and T. Nakano : Mater. Des., 140 (2017) 15, 307.
- 13) K. Hagihara, T. Ishimoto, M. Suzuki, R. Ozasa, A. Matsugaki, P. Wang and T. Nakano : Scr. Mater., 203 (2021), 114111.
- 14) T. Ishimoto, S. Wu, Y. Ito, S.-H. Sun, H. Amano and T. Nakano : ISIJ Int., 60 (2020) 8, 1758.
- 15) K. Hagihara and T. Nakano : J. Met., 74 (2021), 1760.
- 16) 石本卓也, 安富淳平, 杉本昌太, 中野貴由 : スマートプロセス学会誌, 7 (2018) 6, 229.
- 17) 小笹良輔, 石本卓也, 中野貴由 : 3Dプリンタ用材料開発と造形物の高精度化, 技術情報協会, (2020), 445.
- 18) 小笹良輔, Gupta Mridul, 石本卓也, 松垣あいら, 久世哲嗣, 柳谷彰彦, 上田正人, 池尾直子, 中野貴由 : スマートプロセス学会誌, 10, (2021) 4, 265.
- 19) E. Schubert, I. Zerner and S. Sepold : Proc. ICALCO, 85G (1998), 111.
- 20) S. H. Saheb, V. K. Durgam and A. Chandrashekar : AIP Conf. Proc., 2281 (2020), 020018.
- 21) E. Kharanzhevskiy and S. Kostenkov : J. Alloys Compd., 586 (2014), S246.
- 22) J. Zhou, Y. Zhang and J. K. Chen : Int. J. Heat Mass Transf., 52 (2009), 3137.
- 23) C. Silbernagel, L. Gargalis, I. Ashcroft, R. Hague, M. Galea and P. Dickens : Addit. Manuf., 29 (2019), 100831.

- 24) P.A.Lykov, E.V.Safonov and A.M.Akhmedianov : Mater. Sci. Forum, 843 (2016) 284.
- 25) K. Imai, T. Ikeshoji, Y. Sugitani and H. Kyogoku : Mech. Eng. J., 7 (2019), 19-00272.
- 26) M. Colopi, L. Caprio, A. G. Demir and B. Previtali : Int. J. Adv. Manuf. Technol., 104 (2019), 2473.
- 27) Q. Jiang, P. Zhang, Z. Yu, H. Shi, D. Wu, H. Yan, X. Ye, Q. Lu and Y. Tian : Coatings, 11 (2021) 6, 740.
- 28) E. Hori, Y. Sato, T. Shibata, K. Tojo and M. Tsukamoto : J. Laser Appl., 33 (2020), 012008.
- 29) D. Q. Zhang; Z. H. Liu and C. K. Chua : Proceedings of the 6th International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, (2014), 285.
- 30) S. D. Jadhav, L. R. Goossens, Y. Kinds, B. van Hooreweder and K. Vanmeensel : Addit. Manuf., 42 (2021), 101990.
- 31) S. D. Jadhav, J. Vleugels, J. Kruth, J. van Humbeeck and K. Vanmeensel : Mater. Des. Process. Commun., 2 (2020), e94.
- 32) X. Yan, C. Chang, D. Dong, S. Gao, M. A. Wenyong, M. Liu, H. Liao and S. Yin : Mater. Sci. Eng. A, 789 (2020), 139615.
- 33) S. D. Jadhav, S. Dadbakhsh, L. Goossens, J. P. Kruth, J. van Humbeeck and K. Vanmeensel : J. Mater. Process. Technol., 270 (2019), 47.
- 34) J. Guan, X. Zhang, Y. Jiang and Y. Yan : Rapid Prototyp. J., 25 (2019), 1388.
- 35) C. Silbernagel, L. Gargalis I. Ashcroft, R. Hague, M. Galea and P. Dickens : Addit. Manuf., 29 (2019), 100831.
- 36) S. D. Jadhav, S. Dadbakhsh, J. Vleugels, J. Hofkens, P. van Puyvelde, S. Yang, J. P. Kruth, J. van Humbeeck and K. Vanmeensel : Materials, 12 (2019), 2469.
- 37) T. Ikeshoji, K. Nakamura, M. Yonehara, K. Imai and H. Kyogoku : JOM, 70 (2018), 396.
- 38) L. Santo, F. Quadrini D. Bellisario, G. M. Tedde; M. Zarccone, G. di Domenico, P. D'Angelo and D. Corona : AIP Conf. Proc., 1960 (2018), 100014.
- 39) M. Colopi, L. Caprio, A. G. Demir and B. Previtali : Procedia CIRP, 74 (2018), 59.
- 40) F. Trevisan, F. Calignano, M. Lorusso, M. Lombardi, D. Manfredi and P. Fino : Proceedings of the Euro PM2017 Congress & Exhibition, EPMA, (2017).
- 41) P. Lykov, R. Baytimerov, S. Vaulin, E. Safonov and D. Zherebtsov : SAE Tech. Pap., 1 (2016), 2016.
- 42) G. Zhang, C. Chen, X. Wang, P. Wang, X. Zhang, X. Gan and K. Zhou : J. Adv. Manuf. Technol, 96 (2018), 4223.
- 43) C. Wallis and B. Buchmayr : Mater. Sci. Eng. A, 744 (2019) 215.
- 44) S. Uchida, T. Kimura, T. Nakamoto, T. Ozaki, T. Miki, M. Takemura, Y. Oka and R. Tsubota : Mater. Des., 175 (2019), 107815.
- 45) S. Zhang, H. Zhu, L. Zhang, W. Zhang, H. Yang and X. Zeng : J. Alloys Compd., 800 (2019), 286.
- 46) 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.
- 47) 久世哲嗣, 坂田将啓 : 山陽特殊製鋼技報, 27 (2020) 1, 40.
- 48) The Effect of Ag Addition on the Properties of Cu-Cr Alloy Produced by Laser Additive Manufacturing : <https://www.fukuda-kyoto.co.jp/en/news/detail/20211109105008>
- 49) X. Fang, W. Xia, Q. Wei, Y. Wu, W. Lv and W. Gu : Metals, 1410 (2021) 9, 1410.
- 50) C. Salvan, L. Briottet, T. Baffe, L. Guetaz and C. Flament : Mater. Sci. Eng. A, 826 (2021), 141915.
- 51) S. D. Jadhav, S. Dadbakhsh, R. Chen, R. Shabadi, J. Kruth, J. van Humbeeck and K. Vanmeensel : Adv. Eng. Mater., 22 (2020), 1900946.
- 52) S. D. Jadhav, P. P. Dhekne, S. Dadbakhsh, J. Kruth, J. Van Humbeeck and K. Vanmeensel : Addit. Manuf., 35 (2020), 101418.
- 53) S. D. Jadhav, D. Fu, M. Deprez, K. Ramharter, D. Willems, B. van Hooreweder and K. Vanmeensel : Addit. Manuf., 36 (2020), 101607.
- 54) S. Qu, J. Ding, J. Fu, M. Fu and X. Song : Addit. Manuf., 59 (2022), 103082.
- 55) K. Saeidi, X. Gao, Y. Zhong and Z. J. Shen : Mater. Sci. Eng. A, 625 (2015), 221.
- 56) B. Lengeler, W. Schilling and H. Wenzl : J. Low Temp. Phys., 2 (1970), 59.
- 57) P. V. Andrews, M. B. West and C. R. Robeson : Philos. Mag., 19 (1969) 161, 887.

(2022年10月6日受付)