研究速報

高強度長寿命ピーニング用金属ガラスショットの開発

奥村 潔^{☆1}, 梶田 浩二^{☆1}, 黒崎 順功^{☆1}, 木村 久道^{☆2}, 井上 明久^{☆2}^{☆1}新東ブレーター(株), 〒442-8515 豊川市大崎町門 1-1.^{☆2}東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Development of Fe-Based Metallic Glass Shot for Peening with High Strength and Long Life

Kiyoshi Okumura^{☆1}, Koji Kajita^{☆1}, Junkou Kurosaki^{☆1}, Hisamichi Kimura^{☆2} and Akihisa Inoue^{☆2}^{☆1}Sintobator Ltd., 1-1 Mon Osakicho, Toyokawa 442-8515, Japan^{☆2}Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received July 23, 2007

SYNOPSIS

Application of bulk metallic glasses was examined as the shot for the peening, which, as a reforming technology of the material, much attention is paid to in these days. As the strength of target products of peening is becoming higher, the shot is also demanded to be made of high hardness. The conventional shot has low toughness and is easy to be crushed. It has led to problems of increase in cost and waste. Therefore, we have tried to solve these problems by applying the bulk metallic glasses as shot. We have paid attention to Fe-base metallic glass system, and have searched for and found the best composition with high hardness and high toughness. Spheroidal particles made with the Fe-base metallic glass were used as shot for peening, and it was proved that this is of high hardness together with a long-life. Thus, we could develop new shot material for peening. We report details of development, and the characteristic when Fe-base metallic glass is applied to the shot for peening.

KEY WORDS

shot for peening, Fe-base metallic glass, high toughness, long-life, mechanical properties

1 緒 言

ショットピーニングの最も重要な用途の一つとして、自動車用ギヤならびにバネの疲労強度の向上がある。近年この分野では部品の軽量化、高強度化に対する要求が益々高まってきており、各種浸炭焼き入れ、窒化処理などの表面処理による部材の高硬度化が図られている。このため、ショットピーニングに関してより高硬度のショット(投射材)が求められるようになってきており、その一例として、超合金ショットを自動車用弁バネのショットピーニングに適用した事例が報告されている。しかしながら、商用の結晶材料ショットでは硬さが高くなると、耐衝撃性が急速に低下し消耗量が增大するとともに、安定したピーニング条件を維持することが難しいという問題があった。また、結晶材料ショットは、硬さが大きくなるに従ってショットの寿命が急速に短くなることが知られている。これは、硬さが大きくなるに従って靱性が低下するためである。硬いショットには、ジルコニアショットならびに超合金ショットがあるが、まだまだ寿命が充分とは言えない状況にある。一般には、ピーニングに用いられる

ショットは被ショット材料と同等の硬さのものが良いとされており、最近では1000 Hv程度のショットの使用が増え始めてきている。

一方、Fe-B 基金属ガラスは約4000 MPaの大きな引張強度を持つこと、同じ引張強度の場合、金属ガラスのヤング率は結晶材料の約1/3であることが知られている¹⁾。つまり金属ガラスは結晶材料に比べて、高強度でしかも大きなたわみ性(高靱性)を持っている。金属ガラスを作製するための冷却速度はアモルファス合金のそれよりも4桁以上小さいため、金属ガラスはアモルファス合金よりも大形状の物が作製出来る¹⁾。金属ガラス作製のための合金設計は、Inoueの3経験則: 1) 3成分以上の多元系であること、2) 原子寸法が12%以上異なっていること、3) 負の混合熱を有していること¹⁾を指針として行うことが出来る。

上述の知見に基づいて、本研究では安価・高硬度・高靱性で長寿命が期待出来るピーニング用Fe基金属ガラスショットの開発を行うと同時に、これらの諸特性を調べることを目的とした。

2 実験方法

Fe基母合金は高周波溶解炉で作製した。リボン材は単ロール型液体急冷装置(単ロール法), 球状粒子は回転水中液体急冷装置(回転水中吹き出し法)²⁾, およびショット用粉末は当社で開発した水アトマイズ装置を用いて作製した。回転水中吹き出し法によって作製したFe基合金粒子断面の組織は, 王水で腐食した後, 光学顕微鏡で観察した。ガラス遷移温度(T_g), 結晶化温度(T_x), 過冷却液体域($\Delta T_x = T_x - T_g$)は, 示差走査熱量(DSC)曲線から求めた。硬さは, ビッカース硬さ計を用いて測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 Fe基金属ガラス粒子

Fe基合金のガラス化は, 上述したInoueの3経験則に従って, アモルファス相が生成する $\text{Fe}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ 合金を基本組成として, 第2, 第3元素を添加して行った。最初に, 基本組成である $\text{Fe}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ 合金のFeをNiで置換した4元系について検討を行った。なお, Feに置換可能な元素としては, NiならびにCoが知られている³⁾が, 経済性からNiを選択した。 $\text{Fe}_{75-x}\text{Ni}_x\text{Si}_8\text{B}_{17}$ ($x=15, 30, 45, 61$)合金リボン材について調べた結果, アモルファス形成能が最も優れていたのは $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ 合金であった。しかしながら本合金系では金属ガラス特有の大きな過冷度を得るまでには至らなかった。そこで次に, アモルファス形成能を上げるために更なる多元系化を図った。添加元素としては, 高耐食性が期待されるMoの金属元素に着目した⁴⁾。

Fig.1は回転水中吹き出し法で作製した直径 $500\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{27}\text{Mo}_3\text{Si}_8\text{B}_{17}$ 合金粒子の断面を王水で腐食した光学顕微鏡(OM)写真である。アモルファス相中に結晶相が分散しており, 単相のアモルファスを得ることが出来なかった。さらに, この結果を踏まえ, さらなるガラス相の形性能を向上させるのとアモルファス生成域の拡大を図るためにFe-Ni-Mo-Si-B合金の多元化を図った。この多元化は上述したようにアモルファス形成能が優れているCo元素を添加して行った。Fe-Ni-

Fig.1 Optical micrograph of cross-sections of $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{27}\text{Mo}_3\text{Si}_8\text{B}_{17}$ alloy particles of $500\text{ }\mu\text{m}$ in diameter prepared by melt ejection into stirred water and etched in aqua regia.

Co-Mo-Si-B合金の金属ガラスが生成する最適組成の探索は単ロール法により行った。

Fig.2は単ロール法で作製した $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{27}\text{Mo}_3\text{Si}_8\text{B}_{17}$ および $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{14}\text{Mo}_2\text{Si}_8\text{B}_{17}$ 合金リボン材のDSC曲線である。両合金のDSC曲線にはガラス相を示す過冷却液体域: ΔT_x (吸熱領域)が観察される。 ΔT_x は, 前者が 29 K , 後者が 44 K であった。これは, 合金を多元化するに従って, ΔT_x が大きくなっていることを示しており, 今回のFe基金属ガラスの探索にはInoueの3経験則が有効であった。なお, 両合金がガラス相になっていることはX線回折でも確認している。Fig.3は本研究で得られたFe基金属ガラスリボン材のヤング率と引張強度(引張破断強度)との関係である。図中には, 商用の結晶材料につい

Fig.2 Differential scanning calorimetric (DSC) curves of $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{27}\text{Mo}_3\text{Si}_8\text{B}_{17}$ and $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{14}\text{Mo}_2\text{Si}_8\text{B}_{17}$ alloy ribbons prepared by single-roller quenching.

Fig.3 Relations between Young's modulus and tensile strength of Fe-based metallic glass ribbons obtained in this work and a commercial crystalline material.

Fig.4 Volume ratios of metallic glass phase and amorphous phase of $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ metallic glass particles of $500\ \mu\text{m}$ in diameter prepared by melt ejection into stirred water.

でも比較のために示してある。Fe基金属ガラスリボン材のヤング率および引張強度はそれぞれ約 100 GPa, 約 2800 MPa であり, チタン合金, ステンレス鋼や超高強度鋼に比べて引張強度が高く, ヤング率が小さかった。なお, Fe基金属ガラスリボン材の弾性伸びは 2.2% であった。これらは, 本開発 Fe基金属ガラスが, 高強度(高硬度)で優れた靱性(高弾性ひずみエネルギー)を持っていることを示している。

Fig.4 は回転水中吹き出し法で作製した直径 $500\ \mu\text{m}$ の $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 合金粒子のガラス相またはアモルファス相

Fig.5 Optical micrograph of the cross-sections of $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ metallic glass particles of $500\ \mu\text{m}$ in diameter prepared by melt ejection into stirred water and etched in aqua regia.

Fig.6 Vickers hardnesses (Hv) of the cross-sections of $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ metallic glass powder, cast steel shot and high speed steel shot.

の比率である。白丸は直径 $500\ \mu\text{m}$ の粒子中に 95% 以上のガラス相を含むことを示している。 $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 合金では広い組成範囲でほぼ単相のガラス ($98\% \leq$) が得られた。Fig.5 は直径 $500\ \mu\text{m}$ の $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 金属ガラス粒子の断面を王水で腐食した光学顕微鏡写真である。 $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 金属ガラス粒子は, 組織に結晶相を示すコントラストが全く見られず, ガラス単相になっていることが明らかになった。また, 王水中でも腐食されていないことから優れた耐食性を持っていることも明らかになった。

3.2 金属ガラス粉末のショットへの応用

$(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 金属ガラス粉末は, 当社で蓄積されたアトマイズ技術を駆使して作製したものをを用いた。次に, この粉末をショットに応用する時に必要な耐食性, ビッカース硬さおよび寿命を調べた。Fig.6 は $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 金属ガラス粉末断面のビッカース硬さ (Hv) である。図中には, 比較ため, 商用の結晶材料ショット(鋳鋼ショットおよび高速度

鋼ショット)のHvも示している。(Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃金属ガラス粉末ショットの硬さは900~950Hvであり、商用の結晶材料ショットのそれを大きく上回っている。これは、開発目標とした1000Hvに近い値であった。また、同図は金属ガラスの特徴の一つである組織の均一性のために、Hvのパラッキが小さいことを示している。これらのことは、(Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃金属ガラス粉末をショットに用いた場合、安定で且つ大きなピーニング処理効果が期待されるものと考えられる。

(Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃金属ガラス粉末ショット(以下、金属ガラス粉末ショットを金属ガラスショットと記す)の寿命は、これを圧縮エア(エア投射方式)で加速し、高Cr鋳鉄ターゲット材(27%Cr, 600Hv)に衝突させて破碎の程度により調べた。Fig.7はエア投射方式によって調べた(Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃金属ガラスショットおよび商用結晶材料ショットの寿命を高速度鋼ショットの寿命を1として比較したものである。ここで言う投射材の寿命値は、一定の投射条件により高Cr鋳鉄ターゲット材に各種投射材を投射し、投射材の破碎傾向を調べることに求めた。実際には、75~90 μ m範囲の投射材を準備し、これを高Cr鋳鉄ターゲットに投射して破碎した63 μ m以下の粉末を篩にて除去する。更に投射を繰り返し、残量が1/3となるまでの投射回数を調べ寿命値とした。投射条件は2通りとし、投射速度および投射圧力はそれぞれ60 m/s, 0.2 MPa, およびそれぞれ90 m/s, 0.3 MPaとした。図は、(Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃金属ガラスショットが、商用の結晶材料ショットに比べて4~10倍も長い寿命を持つことを示している。

3.3 ピーニング特性

被投射用材料として工具鋼:SKD11を用い、本開発(Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃金属ガラスショットのピーニング特性を調べた。比較材として、商用のショットの中でも最高の特性を持つWC-Co系超硬合金およびジルコニアセラミックスショットを用いた。ピーニング特性は、圧縮エアを用いる投射法で代表的な重力方式ならびに加圧方式により調べた。

Fig.8(a, b)は重力方式により本開発した(Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄

Fig.7 Life ratios of (Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃ metallic glass shot, high speed steel shot, cast steel shot and tungsten carbide shot examined by air projecting method.

Mo₃金属ガラスショット、WC-Co系超硬合金ショットおよびジルコニアショットを用いて40秒間衝撃した被ショット用SKD11のショット表面からの距離と残留圧縮応力との関係(a), および表面粗さの関係(b)である。ここで用いたショット材のサイズは、すべて150~250 μ mの範囲とした。図に示すように金属ガラスショットは、超硬合金ショットやジルコニアショットに比べて、残留応力の深さ依存性は同程度でありながら、表面粗さは小さかった。これは、本開発した(Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃金属ガラスショットが、商用の如何なるショット材でも得られない優れたピーニング特性を有していることを示している。

Fig.9は加圧方式により本開発した(Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃金属ガラスショットおよび高速度鋼ショット(SKH55相当, 850

Fig.8 Relation between distance from the shot surface and the residual compression stress (a) and the surface roughness (b) of the work material (SKD11) after bombardment for 40 s using gravity method with (Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃ metallic glass shot, zirconia shot and cemented carbide shot.

Fig.9 Relation between distance from the shot surface and residual compression stress of the tool steel (SKD11) sheet bombarded for 40 s with $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ metallic glass shot and high speed steel (JIS-SKH55) shot by pressure method.

Hv)を用いて40秒間衝撃した被ショット用SKD11のショット表面からの距離と残留圧縮応力との関係である。ここで用いたショット材のサイズは、すべて $74 \sim 88 \mu\text{m}$ とした。金属ガラスショットのピーニングによってSKD11に形成される圧縮残留応力は、表面から長距離の領域において高速度鋼ショットのそれを上回っていた。この結果と、Fig.7に示したように、金属ガラスショットが高速度鋼ショットに比べて極めて長寿命であることを考慮すると、本開発した $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 金属ガラスショットを用いることによって、ピーニング処理費の大幅なコストダウンおよびピーニング処理時間の短縮化が期待出来る。

3.4 今後の展開

今回、ピーニング用ショットとして、商用のショット材では得られない高硬度、高寿命を兼ね備えた新規な $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 金属ガラスの開発が出来た。この金属ガラスショットは、商用のショット材よりも表面粗さの小さいピーニング特性を得ることが出来た。

現在、本開発した $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 金属ガラスショットは、高出力高強度部品材の処理として使用され始めている。また、自動車向けのギア、シャフトならびに弁バネなどへの適用が検討されつつある。

今後、省エネルギーに伴う部品のコンパクト化が更に進むと考えられ、より高硬度な部品へのピーニング処理が必要となっており、金属ガラスショットは有望視されている。また、当社で開発した水アトマイズ装置を用いて球状粉末を作製することが出来、溶射や放電プラズマ焼結(SPS)用などとして有望視される。

Fig.10(a, b)は当社で開発した水アトマイズ法(a)、従来の水アトマイズ法(b)で作製した $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 金属ガラス粉末である。Fig.10(a)は、当社で開発した水アトマイズ法で作製した $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 金属ガラス粉末であり、ほぼ球状粉末になっていることを示している。Fig.10(b)は、従来の水アトマイズ法で作製した $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ 金属ガラス粉末であり、球状粉末にならないことを示している。このように、当社で開発した水アトマイズ法を用いれば、大量かつ安価に球状粉末を作製することが可能であり、金属ガラス粉末の工業展開のネックとなっているコスト面での課題がクリア出来、今後ピーニング用ショット以外の各工業分野への金属ガラス球状粉末の応用が期待出来るものと考えられる。

Fig.10 Powders of $(\text{Fe-Co-Ni})_{75}\text{Si}_8\text{B}_{14}\text{Mo}_3$ metallic glass (a) prepared by water-atomizing process developed by our company and (b) conventional water-atomizing process.

4 結 言

材料の表面改質技術として注目されているピーニング用ショットに、Fe基金属ガラス粉末の適用を検討し、下記の結果が得られた。

- (1) Fe-Si-B合金を基本組成として、多元化を行うことにより金属ガラスの生成に成功した。Fe₄₅Ni₂₇Mo₃Si₈B₁₇合金およびFe₄₄Co₁₅Ni₁₄Mo₂Si₈B₁₇合金の過冷却液体域(ΔT_x)は、それぞれ29K, 44Kであった。
- (2) 直径500 μ mの(F_e-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃金属ガラス粉末はガラス単相を示し、ピッカース硬さは900~950Hvであった。また、商用の結晶材料ショット比べてHvのバラツキが小さかった。さらに、優れた耐食性を示した。
- (3) (Fe-Co-Ni)₇₅Si₈B₁₄Mo₃金属ガラスショットの寿命は、商用のショット材料のそれに比べて4~10倍も長かった。
- (4) 金属ガラスショットの圧縮残留応力の深さ依存性および表面粗さは、超硬合金ショットやジルコニアショットに比べて、前者は同程度であり、後者は小さかった。
- (5) 金属ガラスショットの表面から長距離域までにおける圧縮

残留応力の形成は、高速度鋼ショットのそれを上回った。

- (6) 金属ガラスショットは、商用のショット材料では得られない高硬度、高靱性、長寿命を兼ね備えていた。

文 献

- 1) A.Inoue and A.Takeuchi: "Recent Progress in Bulk Glassy Alloys", Mater. Trans., **43**(2002)1892-1906.
- 2) A.Inoue, T.Ekimoto, H.M.Kimura, Y.Masumoto, T.Masumoto and N.Miyake: "Preparation of Amorphous Ni-Pd-P Particles by Melt Ejection into Stirred Water and Their Hardness and Thermal Stability", Metal. Trans. A, **18A**(1987)377-383.
- 3) A.Inoue, T.Masumoto, M.Kikuchi and T.Minemura: "Effect of Composition on the Crystallization of (Fe, Ni, Co)-Si-B Amorphous Alloys", Sci. Rep. RITU, **A27**(1979)127-146.
- 4) K.Hashimoto, K.Asami and K.Teramoto: "An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study on The Role of Molybdenum in Increasing The Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steels in HCl", Corrosion Science, **19**(1979)3-14.