Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の HNO₃ 水溶液中での耐食性に及ぼす Cr 添加の効果

張 国鋒* 森下政夫 香山滉一郎

姫路工業大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 8 (2000), pp. 625-631
© 2000 The Japan Institute of Metals

Effect of Cr Addition on the Corrosion Resistance of a Ni-NiMo₂B₂ Two-Phase Alloy in a HNO₃ Aqueous Solution

Guofeng Zhang*, Masao Morishita and Koichiro Koyama

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, Himeji 671-2201

The effect of addition of Cr on the corrosion resistance of a Ni-NiMo₂B₂ two-phase alloy in 6% HNO₃ aqueous solution was examined by measuring the mass loss, the corrosion potential and the anode polarization curve, and also by metallography. When the content of Cr in the alloy was 15 mass%, Cr was distributed evenly to the both phases of the Ni matrix and boride NiMo₂B₂, and consequently the chemical composition of Ni matrix became Ni-15 mass% Mo-15 mass% Cr while the boride phase changed from the orthorhombic boride NiMo₂B₂ to the tetragonal boride (Ni, Mo, Cr)₃B₂. The corrosion resistance of the Cr-containing Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ two-phase alloy in the 6% HNO₃ aqueous solution was about 10 times superior to the Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ two-phase alloy which does not contain chromium. The corrosion of the Cr-free Ni-NiMo₂B₂ two-phase alloy proceeded by a mechanism in which the Ni matrix worked as the anode while the boride NiMo₂B₂ phase worked as the cathode. On the other hand, in the Cr-containing Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ two-phase alloy, the Ni matrix became passivated, and as a result, its corrosion potential became more noble than that of the boride (Ni, Mo, Cr)₃B₂. Consequently, the corrosion of the Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ two-phase alloy proceeded through the preferential corrosion of the boride (Ni, Mo, Cr)₃B₂. Furthermore, the corrosion current density of the boride (Ni, Mo, Cr)₃B₂ was found to be as small as about 0.2 A·m⁻² from the polarization curve. Also, the difference in the corrosion potential between the Cr-containing Ni matrix and (Ni, Mo, Cr)₃B₂ was 60 mV smaller than that between the Ni matrix and NiMo₂B₂ in the Ni-NiMo₂B₂ two-phase alloy. Therefore, the driving force for the local cell corrosion of the Cr-containing alloy was reduced by the addition of Cr. That is to say, the lower corrosion current density of the boride (Ni, Mo, Cr)₃B₂ and the smaller corrosion potential difference improved remarkably the corrosion resistance of the Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ two-phase alloy.

(Received May 9, 2000; Accepted June 30, 2000)

Keywords: nickel-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ two-phase alloy, corrosion, passivation, chromium

1. 緒 言

遷移金属ホウ化物 NiMo₂B₂ は、高硬度高強度であることに加えて、化学的にも安定であり、これを分散させた Ni 基合金は、エロージョン、コロージョンが生じる環境での耐食耐摩耗材料として期待されている。例えば、最近すでに、Mo-Fe-B 系¹⁻³⁾や Mo-Ni-B 系⁴⁻⁶⁾のサーメットが樹脂成形機部品や鍛造金型として、実用材料の地歩を固めている。

しかしながら、一般に、硬質粒子を分散した材料では、分散相と母相との局部電池作用により、母相が優先的に腐食する⁷⁾。前報⁸⁾で、NiMo₂B₂ 相を分散した Ni 基合金に Cr, Mn, Fe, Co, Cu などの合金元素を 2% ずつ添加し、6% HNO₃ 水溶液中での Ni 母相の優先腐食を抑制する元素を系統的に探索した。その結果、Cu を 2% 添加すると、Ni 母相の腐食電

位が貴側にシフトしてホウ化物 NiMo₂B₂ 相の腐食電位に近づき、その結果、Ni 母相の活性溶解速度を低減し、優先腐食を抑制できることを見出した⁸⁾。また、同様に、Ni₃B 相を分散した Ni 基合金においても、Cu を添加すると、Ni 母相の腐食電位は Ni₃B 相の腐食電位に近づき、Ni 母相の優先腐食が抑制されることを明らかにした⁹⁾。

一方、ステンレス鋼¹⁰⁾やハステロイ C¹¹⁾などの合金は、15%以上の Cr を含有し、表面に不動態膜を生成させることで、高い耐食性を保持している。同様に、NiMo₂B₂ 分散 Ni 基合金に関しても、高濃度に Cr を添加することによって Ni 母相の優先腐食が抑制されると期待される。そこで本研究では、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金に Cr を 15% 添加し、浸漬試験、分極測定、腐食電位測定および EPMA 観察により Ni 母相の優先腐食の改善効果を調べた。

* 姫路工業大学大学院生 (Graduate Student, Himeji Institute of Technology)

2. 実 験 方 法

2.1 試料の作製

2.1.1 浸漬試験用試料の作製

本報では、実用化できる機械的性質を持つ合金を作製する目的で、ホウ化物の量を増やしたNi-43 mass%Mo-4 mass%B合金を作製した(以下、特に断らない限り合金組成の表記は質量百分率(mass%)とする)。この組成は、Ni-Mo-B 3成分系状態図中のNi-NiMo₂B₂ 2相領域内にある¹²⁾(以下ではNi-NiMo₂B₂ 2相合金と略す)。また、この組成にCrを15%添加し、Ni-15%Cr-43%Mo-4%B合金を作製した。CrはNi母相に固溶するとともに、斜方晶の3成分化合物NiMo₂B₂中のNiの一部と置換し、その結果、正方晶構造の化合物(Ni, Mo, Cr)₃B₂が形成される^{13,14)}。後述のように、この合金は母相Ni(Ni-15%Mo-15%Cr)と分散相(Ni, Mo, Cr)₃B₂の2相合金となる(以下ではNi-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2相合金と略す)。これらの合金作製には、出発原料として、Ni-10%B合金粉末(福田金属製)、市販の純Mo(99.9%)粉末、純Ni(99%)粉末(関東化学製)およびCrB粉末(日本新金属製)を用いた。目的の合金組成になるように、これら出発原料粉末を秤量し、遊星式ボールミルで10.8 ks混合後、400 MPaで圧縮成形し、直径10 mm、高さ10 mmの圧粉体を得た。この圧粉体を10⁻² Paの真空度で、Ni-NiMo₂B₂ 2相合金の場合は1473 Kで、Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2相合金の場合は1543 Kで、いずれも14.4 ks真空中で反応焼結した。焼結後、X線回折およびEPMA観察により焼結合金の構成相を同定し、また、面分析法により焼結合金の相対密度を測定した。

2.1.2 腐食電位および分極測定用試料の作製

後述するように、CrはNi-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2相合金のNi母相の優先腐食を抑制し、合金の耐食性を改善する効果が見られたので、この理由を明らかにする目的で、Crを添加していないNi母相、Crを添加したNi母相およびホウ化物それぞれの単相を作製し、それらの腐食電位および分極特性を測定した。

Ni母相の作製方法を説明する。Ni-Mo-B 3成分系状態図によると、Ni-NiMo₂B₂ 2相合金のNi母相の化学組成はNi-15%Moである。Crを添加した場合、EPMAによる定量分析の結果、焼結合金中のCrはNi母相とホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂相の両相に均一に分布しており、Ni母相の化学組成は、Ni-15%Mo-15%Crであった。そこで、Crを添加していない場合のNi母相であるNi-15%Mo合金と、Crを添加した場合のNi母相であるNi-15%Mo-15%Cr合金を作製した。所定の化学組成になるように、出発原料のMo, NiおよびCr粉末(関東化学製)を秤量し、ボールミルで10.8 ks混合後、400 MPaで直径10 mm、高さ10 mmに圧縮成形した。この圧粉体をアルゴンガス雰囲気中でタングステン電極を用いてアーク溶解し、直径約12 mm、高さ約5 mmのボタン状合金試料を作製した。さらに、これを10⁻² Paの真空度で石英管に真空封入し、1473 Kで86.4 ks均質化熱処理を施した。

つぎに、Crを含有するホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂相の作製について説明する。EPMAによる定量分析の結果、ホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂中のCrの含量は15%であった。前報⁸⁾のホウ化物NiMo₂B₂の作製と同様に、Bの酸化による減少を考え、試行錯誤で行った予備実験に基づき、Bを1%過剰に入れ、Ni-15%Cr-71.2%Mo-9.0%Bの化学組成になるように、Ni, Mo, MoB(日本新金属)およびCrB(日本新金属製)を配合した。これら粉末をボールミルで10.8 ks混合し、400 MPaで直径10 mm、高さ10 mmに圧縮成形後、これを10⁻² Paの真空度で石英管に真空封入し1473 Kで20 ks焼結した。ついで、この焼結体を1273 Kで360 ks均質化熱処理した。また、ホウ化物NiMo₂B₂は前報⁸⁾と同様の焼結法で作製した。X線(CuK_α)回折結果より、作製したホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂およびNiMo₂B₂はそれぞれ正方晶および斜方晶の単相であることが分かった。

2.2 浸漬試験

浸漬試験は、浸漬溶液の蒸発が無視できる温度308 Kで実施した。作製した合金試料の表面を#600のエメリー紙で研磨し、アセトン中で180 s間超音波洗浄により脱脂を行った。ついで、これを308 Kの6%HNO₃水溶液中に浸漬し、所定の時間経過後の腐食減量を測定した。

2.3 EPMA 観察

浸漬試験後の試料表面および表面付近断面の観察を電子プローブマイクロアナライザ(日本電子製JXA-8900型)を用いて行った。表面付近断面観察の場合では、浸漬試験後の試料をマイクロカッターで切断し、樹脂に埋め込んだ。これに鏡面仕上げをし、カーボン蒸着を実施した後、EPMA観察を行った。表面観察の場合では、浸漬試験前後の試料にアセトン中で180 s間超音波洗浄処理を施した後、EPMA観察を行った。Ni, BおよびCrについてはK_αX線を、MoについてはL_αX線を用いて面分析を行った。

2.4 腐食電位および分極の測定

浸漬試験の結果を電気化学的に検討するために、2.1.1で作製した合金および2.1.2で作製したNi母相合金およびホウ化物について腐食電位および分極の測定を行った。合金試料の表面は、#600のエメリー紙で研磨し、アセトン中で180 s間超音波洗浄により脱脂後、乾燥した。腐食電位および分極測定の作用電極は、前報⁸⁾と同様の手法で、試料を樹脂に埋め込んだものを用いた。腐食電位の測定は、全自動分極測定装置(北斗電工製HZ-1A)を用い、アルゴンガスで1.8 ks脱気した308 Kの6%HNO₃水溶液中で、白金を対極、飽和カロメル電極を照合電極として用い、実施した。分極測定は、試料を溶液に7.2 ks浸漬して、腐食電位が安定化した後、腐食電位から掃引速度0.5 mV・s⁻¹で、カソード分極した後、アノード分極を行った。また、分極測定は、それぞれの試料について4回ずつ測定して分極曲線の再現性を確認した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に、焼結した Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金および Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金の X 線回折結果を示す。NiMo₂B₂ の同定には Rieger ら¹⁵⁾のデータを用い、Cr 添加した場合のホウ化物 (Ni, Mo, Cr)₃B₂ の同定には、駒井ら^{13,14)}の結果を参考にした。X 線回折結果より、作製した Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の構成相は Ni 母相と斜方晶ホウ化物相 NiMo₂B₂ のみからなり、一方、Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金の構成相は Ni 母相と正方晶ホウ化物 (Ni, Mo, Cr)₃B₂ 相のみからなることが分かった。

Fig. 2 に、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の EPMA による観察結果を示す。B 像 (b) と Mo 像 (c) より NiMo₂B₂ 相は Ni 母相中に分散していることが分かった。Fig. 3 に、Cr 添加 Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金の EPMA による観察結果を示す。Cr 像 (c) より、添加した Cr が均一に合金中に分布していることが分かった。さらに、EPMA による定量分析の結果より、Ni 母相およびホウ化物相 (Ni, Mo, Cr)₃B₂ の Cr 含有量は、いずれも 15%Cr であることが分かった。また、B 像 (b) と Mo 像 (c) より、Cr の添加により、ホウ化物 (Ni, Mo, Cr)₃B₂ が Cr 無添加の場合のホウ化物 NiMo₂B₂ より細かくなっていることが分かった。なお、面分析法により測定した焼結合金の相対密度は 96% であった。

Fig. 4 に、6% HNO₃ 水溶液中で行った浸漬試験の結果を示す。Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金に Cr を 15% 添加すると、腐食減量速度が 0.8 mg/ks 程度となり、無添加の場合の 10 分の 1 以下になることが分かった。

Fig. 5 は、浸漬試験後の Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金試料の表面付近の断面の EPMA 像である。試料表面は、ホウ化物 NiMo₂B₂ 相周りの Ni 母相が優先的に腐食されていることが分かった。したがって、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の腐食は、NiMo₂B₂ 相が局部カソードとして、Ni 母相が局部アノードとして進行すると推測できる。

Fig. 6 に、Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金試料表面の同一場

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ni-43%Mo-4%B alloy sintered at 1473 K for 14.4 ks and Ni-43%Mo-4%B-15%Cr alloy sintered at 1543 K for 14.4 ks.

所の浸漬試験前後の EPMA 観察結果を示す。(a)は、浸漬試験前の試料表面の SEM 像であり、(b), (c)および(d)は、それぞれ浸漬試験前の試料表面の Ni 像, B 像および Mo 像である。これらと対応して、(e)は、浸漬試験後の試料表面の SEM 像であり、(f), (g)および(h)は、それぞれ浸漬試験後の試料表面の Ni 像, B 像および Mo 像である。試料表面の浸漬試験前後の同一場所を観察し、比較するために、(a)と(e)の丸印中に示したように、ビッカース硬度計により圧痕を付けた。SEM 像(a)の矢印で示したホウ化物は、浸漬後、SEM 像(e)の矢印で示すように、溶解し、その場所は

Fig. 2 EPMA photographs of Ni-43%Mo-4%B alloy sintered at 1473 K for 14.4 ks. (a) SEM image, (b) B-K_α image, (c) Mo-L_α image, (d) Ni-K_α image.

Fig. 3 EPMA photographs of Ni-43%Mo-4%B-15%Cr alloy surface sintered at 1543 K for 14.4 ks. (a) SEM image, (b) B- K_{α} image, (c) Mo- L_{α} image, (d) Cr- K_{α} image.

Ni 母相表面より凹んでおり、その他の場所も同様ホウ化物があったところは凹みとなった。また、浸漬後の B 像(g)および Mo 像(h)を、浸漬前の B 像(c)および Mo 像(d)と比較しても、X 線の検出強度が低下していた。すなわち、ホウ化物が優先腐食した結果、元のホウ化物の場所が凹み、B および Mo の検出強度が低下したと考えられる。なお、浸漬試験後の圧痕が浸漬試験前より浅くなったことから、Ni 母相もある程度溶解することが分かった。

そこで、Cr 添加の効果を電気化学的に検討するために、まず、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金および Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相

Fig. 4 Effect of Cr addition on corrosion resistance of Ni-43%Mo-4%B alloy in 6% HNO_3 aqueous solution at 308 K.

合金の 6% HNO_3 水溶液中での分極特性を測定した。Fig. 7 に、分極測定結果を示す。これより、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の腐食電位は 10 mV(vs. SCE)であり、アノード分極線の形より、腐食形態は活性溶解型であることが分かった。Cr を添加した場合も、アノード分極曲線の形は活性溶解型であるが、アノード溶解電流密度がより小さいことが分かった。また、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金と比較して、腐食電位もより貴側にシフトし、腐食電流密度も約10分の1以下になり、浸漬試験結果(Fig. 4)と一致することが分かった。さらに、カソード分極もより大きく、カソード分極電流密度も小さいことも認められた。

Cr を添加すると、腐食電位がより貴にシフトし、腐食電流密度が小さくなる理由を調べるために、Cr を添加していない Ni 母相、Cr を添加した Ni 母相、およびホウ化物 NiMo₂B₂、(Ni, Mo, Cr)₃B₂ のそれぞれの単相について分極測定を実施した。Fig. 8 に、6% HNO_3 水溶液中での Ni 母相の分極測定結果を示す。その結果より、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の Ni 母相である Ni-15%Mo 合金は、この水溶液中では腐食形態が活性溶解型であることが分かった。一方、Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金の Ni 母相である Ni-15%Mo-15%Cr 合金は、この水溶液中では不動態となることが分かった。その不動態の保持電流密度は、 $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下であった。Fig. 9 に、単相のホウ化物 NiMo₂B₂ と (Ni, Mo, Cr)₃B₂ の分極測定結果を示す。両者ともに腐食形態が活性溶解型であることが分かった。また、Fig. 7 に示した 2 相合金の分極曲線と比較すると、ホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ のアノード分極曲線の形状が Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金のアノード分極曲線の形状にほぼ対応していることも認められた。なお、焼結で作製したホウ化物の相対密度比は約50%であるため、分極測定用試料の実表面積が見掛け表面積の約3倍であると推定できる。したがって、測定した腐食電流密度を3で割った推定腐食電流密度のスケールを図の上側に示す。これによると、腐食電位付近において、ホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ のアノード活性溶解電流密度は、Fig. 8 に示した Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の Ni 母相のアノード活性溶解電流密度よ

Fig. 5 EPMA photographs of cross section of Ni-43%Mo-4%B alloy specimen after corrosion test. (a) SEM image, (b) B- K_{α} image, (c) Mo- L_{α} image, (d) Ni- K_{α} image.

りも小さいことが分かった。

Fig. 10 に、腐食電位の測定結果を示す。ホウ化物 NiMo₂B₂ 単相の腐食電位は、浸漬時に 50 mV(vs. SCE)であり、浸漬直後に貴側にシフトするものの、600 s 経過後、60 mV(vs. SCE)を示し、その後はほぼ一定となった。Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の Ni 母相である Ni-15%Mo 合金の腐食電位は、浸漬時に -12 mV(vs. SCE)であり、3.6 ks 経過後 -5 mV(vs. SCE)を示し、ほぼ一定となった。すなわち、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金では、ホウ化物 NiMo₂B₂ の腐食電位が貴であり、Ni 母相が卑であり、その電位差が約 65 mV で

あることが分かった。そのため、Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金では、ホウ化物 NiMo₂B₂ がカソードとなり、Ni 母相がアノードとなり、Ni 母相が優先腐食した(Fig. 5)。

一方、Cr 添加ホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ の腐食電位は、浸漬時に 20 mV(vs. SCE)であり、時間とともにわずかに貴側にシフトするものの、2 時間経過後、40 mV(vs. SCE)付近に停滞した。Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金の Ni 母相である Ni-15%Mo-15%Cr 合金の腐食電位は、浸漬時に -10 mV(vs. SCE)であっても、600 s 経過後ホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ の腐食電位よりも貴となり、2 時間経過後、45 mV(vs. SCE)を示した。

Cr を含有する Ni 母相の単相合金では、浸漬の開始時には、合金表面の金属組織学的不均一により、ある部分がアノードとなり、ある部分がカソードとなり腐食が進行する。腐食の進行に伴い、アノード溶解する部分に伝導性をもつ何らかの酸化皮膜が生成し、腐食電位が貴となる。その結果、腐食電位の貴な酸化皮膜が局部カソードとなり、Ni 母相の他の部分が局部アノードとなり、腐食が進行する。すなわち、浸漬初期の電位は、このカソードとアノードの混成電位であると推測する。時間の経過とともに、貴な酸化皮膜の領域が広がっていき、腐食電位が経時変化に伴い貴側にシフトすると考えられる。最終的に、酸化皮膜が全面を覆うと、表面が不動態状態となると考えられる。

Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金の腐食については Fig. 10 から分かるように、浸漬のごく初期には、Ni 母相の腐食電位が卑であり、ホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ のそれが貴であった。したがって、浸漬のごく初期には、ホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ がカソードとして作用し、Ni 母相がアノードとして優先腐食すると考えられる。これは浸漬試験後の圧痕が試験前より浅くなった結果と矛盾しない。時間の経過とともに、Ni 母相が不動態化し、腐食電位がホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ よりも貴にシフトした後は、Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金の腐食電位は、Fig. 7 から分かるように、約 43 mV(vs. SCE)であり、この電位は Fig. 10 に示した Cr を含有する Ni 母相とホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ の腐食電位の間に位置した。すなわち、Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金では、不動態となった Ni 母相がカソードとなり、ホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ がアノードとなり、ホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ が優先腐食すると考えられる。このことは、浸漬試験後の EPMA 観察結果でホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ が優先腐食した(Fig. 6)ことと一致する。また、2 相合金のアノード分極曲線(Fig. 7)がホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ のアノード分極曲線(Fig. 9)の形状に対応することにも合致する。そして、このホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ の腐食電位付近のアノード溶解電流密度は小さく(Fig. 9)、また、Cr 添加 Ni 母相とホウ化物(Ni, Mo, Cr)₃B₂ との腐食電位差も大幅に小さく(Fig. 10)だったので、合金の腐食電流密度が減少し(Fig. 7)、その結果、合金の耐食性が大幅に改善されたと考えられる。

また、Fig. 7 に示したように、Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金では、不動態化してカソードとして働く Ni 母相のカソード分極が大きく、腐食電流密度の低減に寄与していることも認められた。一般的に、HNO₃ 水溶液中での金属の腐食酸化

Fig. 6 EPMA photographs of surface of Ni-43%Mo-4%B-15%Cr alloy specimen before and after corrosion test. (a) SEM image, (b) Ni- K_{α} image, (c) B- K_{α} image, (d) Mo- L_{α} image, (e) SEM image, (f) Ni- K_{α} image, (g) B- K_{α} image, (h) Mo- L_{α} image.

Fig. 7 Polarization curves for Ni-43%Mo-4%B and Ni-43%Mo-4%B-15%Cr alloys in 6% HNO_3 aqueous solution at 308 K.

Fig. 8 Anodic polarization curves for Ni-15%Mo and Ni-15%Mo-15%Cr alloys in 6% HNO_3 aqueous solution at 308 K.

プロセスは、硝酸イオンや水素イオンの還元と coupling し て進行する¹⁶⁾。本 Ni 母相の表面上のカソード反応も、硝酸の還元反応と水素イオンの還元反応であると推測できる。そのガス発生機構の詳細は現在のところ不明であるが、不動態化した Ni 母相の表面には、半導体の不動態皮膜が覆っているため、電子の交換が抑制され、カソード反応が低減されると考えられる。その結果、カソード分極が大きく、カソード分極電流密度が小さく、腐食電流密度も小さくなると推測される。

4. 結 言

Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の 6% HNO_3 水溶液中での耐食性に及ぼす Cr 添加の効果を調べ、以下の結果を得た。

- (1) Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金中に Cr を 15% 添加すると、耐食性が約 10 倍改善される。
- (2) Ni-NiMo₂B₂ 2 相合金の腐食は、Ni 母相が局部アノードとなり、ホウ化物 NiMo₂B₂ 相が局部カソードとなり進行する。
- (3) Cr 添加 Ni-(Ni, Mo, Cr)₃B₂ 2 相合金の腐食は、Cr 添加 Ni 母相が不動態化し、局部カソードとなりホウ化物(Ni,

Fig. 9 Polarization curves for NiMo₂B₂ and (Ni, Mo, Cr)₃B₂ in 6% HNO₃ aqueous solution at 308 K.

Fig. 10 Corrosion potentials of NiMo₂B₂, (Ni, Mo, Cr)₃B₂, Ni-15%Mo and Ni-15%Mo-15%Cr alloys in 6% HNO₃ aqueous solution at 308 K.

Mo, Cr)₃B₂ 相が局部アノードとなり, 進行する.

文 献

- 1) K. Nakano: Pulasutikkuseikeigijyutu, 8 No. 12, (1991), 23-28.
- 2) T. Watanabe, H. Okayama, M. Komai, K. Takagi and Y. Kondo: J. Jpn. Soc. Powder Metal., 38(1991), 621-626.
- 3) M. Komai, K. Takagi and T. Watanabe: J. Jpn. Soc. Powder Metal., 36(1989), 115-120.
- 4) K. Mitamura and K. Hamashima: SOKEIZAI, 38 No. 3, (1997), 12-18.
- 5) M. Morishita, H. Kawatani, A. Shimamoto, N. Kawai and T. Minamide: J. Jpn. Soc. Powder Metal., 37(1990), 1143-1147.
- 6) Y. Yamasaki, H. Uchitomi, Y. Isobe, M. Komai and K. Takagi: J. Jpn. Soc. Powder Metal., 41(1994), 1037-1041.
- 7) K. Hijikata and K. Mirumachi: J. Japan Inst. Metals, 32(1968), 7-10.
- 8) G. Zhang, M. Morishita, M. Inada and K. Koyama: J. Japan Inst. Metals, 63(1999), 1255-1261.
- 9) G. Zhang, M. Morishita, M. Inada and K. Koyama: J. Japan Inst. Metals, 64(2000), 207-212.
- 10) S. Shimodaira: Fussyoku · Bousyoku no zairyoukagaku, Agunegijyutusennta, (1995), 213-218.
- 11) Herbert H. Uhlig and R. Winston Revie: Corrosion and Corrosion Control, Sangyoutosho, (1989), 373-378.
- 12) S. Omori, Y. Hashimoto and K. Koyama: Kouonngakkaishi, 7 No. 4, (1981), 163-166.
- 13) M. Komai, Y. Yamasaki and K. Takagi: J. Japan Inst. Metals, 57(1993), 813-820.
- 14) M. Komai, Y. Yamasaki, S. Ozaki and K. Takagi: J. Japan Inst. Metals, 58(1994), 959-965.
- 15) W. Rieger, H. Nowotny and F. Benesovsky: Monatsh. Chem., 97(1966), 378-382.
- 16) J. M. WEST: ELECTRODEPOSITION AND CORROSION PROCESSES, T. Ishikawa and T. Shibata: Dennseki to Fushoku, Translated to Japanese, Sangyoutosho, (1965), 52-54.