研究論文

HIP 法で固化成形した高耐食マトリックスを有する Ni-Cr-Mo-B 系耐食耐摩耗合金の
諸特性に及ぼす B 量の影響

澤田 俊之

山陽特殊製鋼（株），〒 672-8677 姫路市飾磨区中島 3007.

Effects of Boron Content on Properties of High Corrosion and Wear Resistant Ni-Cr-Mo-B Alloy
with High Corrosion Resistant Matrix Consolidated by HIP

Toshiyuki SAWADA

Sanyo Special Steel Co., Ltd., 3007 Nakashima, Shikama-ku, Himeji 672-8677, Japan.

Received December 6, 2014

ABSTRACT

The effects of B content on the properties of Ni-Cr-Mo-B P/M material with Ni-22mass%Cr-Xmass%Mo-Ymass%B compositions ((X,Y) = (23,1.0), (26,1.6), (30,2.1), (33,2.6)) were investigated. Raw material powders were produced by gas atomization, followed by sieving under 500 μm in the particle size. And then, these powders were consolidated by HIP. HIP process was carried out at 1423 K in the temperature, at 147 MPa in the pressure and for 5 h in the holding time. All specimens consisted of γ -Ni matrix with the composition of almost Ni-23%Cr-16%Mo and tetragonal M_3B_2 type complex boride.

Rockwell hardness increased and Charpy impact value decreased with increasing B content. The variation in bending strength as a function of B content showed the local maximum at 1.6%B. It is considered that this variation is caused by the both effects of hardening and embrittling with increasing B content. Wear resistance by Ohgoshi-type abrasion test improved with increasing B content. Compared with Co-C-Cr-W P/M material, even if Rockwell hardness of Ni-Cr-Mo-B is equivalent to that of Co-C-Cr-W, Ni-Cr-Mo-B shows higher wear resistance than Co-C-Cr-W. As a result of immersion test in HF aqueous solution, all Ni-Cr-Mo-B P/M materials showed higher corrosion resistance than C-276 alloy.

KEY WORDS

nickel-based alloy, nickel-chromium-molybdenum-boron alloy, complex boride, wear resistance, corrosion resistance

1 緒 言

エンジニアリングプラスチック（以下、エンブラと略す）の成形に用いる射出成形機や押出成形機のスクリュ、シリンダには、優れた耐食性および耐摩耗性が要求される。エンブラの中でも弗素樹脂は熱分解により腐食性の強い弗酸を含むガスを発生するため、これを成形するためのスクリュ、シリンダには特に優れた耐食性が求められる。このような用途に用いられる合金として、超耐食合金である Ni-16%Cr-16%Mo-3.5%W-6.5%Fe（以下、C-276 と記す）合金や、耐食耐摩耗合金である Co-C-Cr-W 系合金がある。しかしながら、C-276 合金は硬さが 90 HRB 程度¹⁾であり耐摩耗性が十分ではなく、Co-C-Cr-W 系合金は弗酸などの還元性酸に対する耐食性が必ずしも十分ではない。そこで本研究では、耐食性に優れる Ni-Cr-Mo 系合金に、硬質複硼化物を生成し耐摩耗性を改善することを目的に B を添加した、Ni-Cr-Mo-B 系ガス

アトマイズ粉末冶金材により、これら要求を満たす材料を検討している²⁾。

ガスアトマイズ法は、坩堝下部の細孔から出湯された金属溶湯を不活性ガスの噴霧により液滴化し、凝固、冷却する合金粉末の製造法であり、一般に冷却速度が大きく、製造される合金粉末は微細なマイクロ組織を有する。これを原料粉末とし、粉末冶金法により固相焼結することで、微細組織を維持した材料とし、優れた機械的特性を兼備することにも着目している。

著者らはこれまでに、Cr, Mo, B 量を変化させた Ni-Cr-Mo-B 系ガスアトマイズ粉末およびその HIP 成形体の諸特性を評価し、B 量および Mo/Cr 比の増加により硬さが上昇すること、マトリックス組成を Ni-23%Cr-16%Mo とすることで優れた耐食性を示すことなどを報告してきた³⁻⁷⁾。また前報⁶⁾では、1473 K で熱処理した Ni-Cr-Mo-B 系ガスアトマイズ粉

末において、B の増量にしたがい Mo も増量することで、マトリックス組成を Ni-23%Cr-16%Mo の一定組成に維持し、複硼化物の生成量を増加できることを確認した。このように耐食性に優れるマトリックス組成を維持し、かつ、複硼化物の生成量を増加することにより、優れた耐食性と耐摩耗性を両立することが可能と考えられる。そこで本報では、前報⁶⁾で評価したマトリックス組成が一定で B 量の異なる Ni-Cr-Mo-B 系ガスアトマイズ粉末を原料とし、HIP 法により固化した成形体の諸特性を報告する。

2 試料および実験方法

本報の原料粉末には、前報⁶⁾でガスアトマイズ法により作製した Ni-Cr-Mo-B 系粉末を用いた。誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP 法) による分析値を Table 1 に示す。この粉末を 500 μm 以下の粒度に分級し、炭素鋼製の缶に充填し、脱気、封入したものを温度 1423 K、圧力 147 MPa、保持時間 5 h の条件で HIP 成形した。以下では Table 1 のとおり、供試材の試料名を B 量にしたがい、「1.0B」のように示す。なお、ガスアトマイズ法で作製された 2.6B の原料粉末には粗大複硼化物が晶出するため⁶⁾、これ以上の B 量では機械的特性が低下すると予想された。したがって、本実験においては 2.6B を B の最大量とした。

得られた HIP 成形体について、X 線回折により複硼化物の構造、SEM による反射電子像によりミクロ組織を評価し、SEM-EDX 微小領域分析によりマトリックスおよび複硼化物の成分を評価した。X 線回折の管球には Cu-K α 線を用いた。機械的特性としてロックウェル硬さ、シャルピー衝撃値、3 点曲げ抗折強度を評価した。シャルピー衝撃試験は 10RC ノッチ試験片で実施し、3 点曲げ抗折試験は $1.8 \times 1.8 \times 20$ mm の試験片で、支点間距離 10 mm で実施した。

耐摩耗性は大越式摩耗試験により評価した。相手リングは SCM420 (約 90 HRB) を用い、摩擦距離 200 m、最終荷重 61.8 N の条件で実施した。耐食性は、硝酸、硫酸、塩酸、弗酸の各 10 mass% 水溶液に 313 K で 10 h 浸漬した後の腐食度で評価した。

比較材として、代表的な Co-Cr-W 系合金である、Co-1.1%C-29%Cr-5%W (以下、ST-6 と記す)、Co-1.6%C-30%Cr-8%W (以下、ST-12 と記す)、Co-2.5%C-30%Cr-13%W (以下、ST-1 と記す) を評価した。これらは全て、ガスアトマイズ法で作製した原料粉末を、Ni-Cr-Mo-B 系供試材と同様の条件で HIP 成形した粉末冶金材である。さらに、C-276 溶製材

(溶体化処理)、および、Ni 自溶合金として Ni-13%Cr-3%B-4%Si-0.6%C-5%Fe 遠心 casting 材 (以下、SF-5 と記す) も耐食性評価の比較に用いた。

3 実験結果および考察

3.1 構成相およびミクロ組織

X 線回折結果を Fig. 1 に示す。全ての B 量において複硼化物の形態は正方晶 M_3B_2 型⁸⁾であり、B 量の増加にともない、マトリックスである γNi 相に対する複硼化物の回折ピーク強度比は増加した。したがって、B 量にともない複硼化物量が增大していると考えられる。

研磨試料の SEM による反射電子像を Fig. 2 に示す。B 量が 1.0~2.1 % において、3 μm 以下の微細な複硼化物 (白色) が、マトリックスの γNi 相 (灰色) に微細分散していることがわかった。この範囲では、B 量の増加とともに、複硼化物

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) 1.0B, (b) 1.6B, (c) 2.1B and (d) 2.6B.

Table 1 Chemical compositions of raw material powders in mass%.

Sample	Ni	Cr	Mo	B
1.0B	Bal.	21.83	22.95	1.04
1.6B	Bal.	21.87	26.38	1.63
2.1B	Bal.	21.86	30.31	2.11
2.6B	Bal.	21.86	32.94	2.64

Fig. 2 Cross-sectional backscattered electron images of (a)1.0B, (b)1.6B, (c)2.1B, (d)2.6B, (e)ST-6, (f)ST-12 and (g)ST-1.

Fig. 3 Cross-sectional optical microscope image of aggregation of coarse complex boride observed in 2.6B.

の面積率は増加するが、複硼化物粒子のサイズに大きな変化はなく、顕著な凝集も認められなかった。一方、2.6Bにおいて、一般部はFig. 2(d)に示したとおり、2.1Bよりさらに複硼化物の面積率は増大し、複硼化物のサイズや凝集状態には顕著な変化は認められないが、一部にFig. 3の光学顕微鏡像に示すような粗大な複硼化物が認められた。このような粗大複硼化物は、過去の報告^{3,6)}でも比較的B量の高いNi-Cr-Mo-B系ガスアトマイズ粉末において確認しており、概ね2.6%以上のB量でガスアトマイズ時の液滴の凝固過程で生成するものと考えられる。

マトリックスおよび複硼化物のSEM-EDX微小領域分析の結果をTable 2に示す。全供試材において、マトリックス組成は耐食性に優れたNi-23%Cr-16%Mo近傍⁵⁾であることが確認された。また、複硼化物の組成も概ね一定であった。

以上のように、本実験におけるNi-Cr-Mo-B系合金は、同組成の γ Niマトリックスに、組成、サイズ、結晶構造が同等である複硼化物が分散しており、B量により複硼化物の生成量のみが異なった粉末冶金材となっている。ただし、2.6Bのみ一部に粗大複硼化物が生成している。このような、マトリックスおよび複硼化物の組成および構造は、前報⁶⁾における1473 Kで熱処理した本合金粉末と同様であった。

さらに、Fig. 2にはCo-C-Cr-W系比較材の反射電子像も示した。ST-6,12,1の灰色粒子はCr系炭化物、ST-12,1の白色粒子はCoCrW系炭化物であり、X線回折からそれぞれ Cr_7C_3 型および $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (または $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$)型と推定された。

Table 2 SEM-EDX analysis of γ -matrix and complex boride.

		Ni	Cr	Mo
1.0B	γ -matrix	61	22	17
	Boride	21	9	70
1.6B	γ -matrix	63	22	15
	Boride	21	6	73
2.1B	γ -matrix	61	23	16
	Boride	22	6	72
2.6B	γ -matrix	61	24	15
	Boride	22	6	72

3.2 機械的特性

3.2.1 ロックウェル硬さおよびシャルピー衝撃値

Fig. 4にロックウェル硬さ、Fig. 5にシャルピー衝撃値を示す。B量とともに、ロックウェル硬さは増加、シャルピー衝撃値は減少した。なお、ロックウェル硬さにおいて、2.1BとST-6、2.6BとST-12が概ね同等の値を示した。

Ni-Cr-Mo-B系供試材のロックウェル硬さとシャルピー衝撃値の相関をFig. 6に示す。ロックウェル硬さの増加にともないシャルピー衝撃値は低下するが、2.6Bは硬さの増加に対する衝撃値の低下が顕著である。Fig. 7に2.6Bのシャルピー衝撃試験後の破面における起点部のSEM像を示す。起点部にはFig. 3に示した粗大複硼化物の集合が認められ、これが破壊の起点になることにより著しくシャルピー衝撃値が低下したと考えられる。

3.2.2 抗折強度

抗折強度をFig. 8に示す。B量の増加にともない抗折強度は、1.6%B以下では増加し、1.6%B以上では低下した。以下では、このように1.6Bにおいて抗折強度が極大を示した要因について、試験片観察から解析する。

Fig. 4 Rockwell hardness of test materials.

Fig. 5 Charpy impact value of test materials.

Fig. 6 Relationship between Rockwell hardness and Charpy impact value of Ni-Cr-Mo-B P/M materials.

抗折試験後の試験片における破面近傍の断面ミクロ組織を Fig. 9 に示す。全ての供試材において、複硼化物中でクラックが多数発生し、マトリックスとの界面で停止していること

Fig. 7 SEM image of fracture origin on fracture surface of 2.6B after Charpy impact test.

Fig. 8 Bending strength of test materials.

がわかる。また、破面の SEM 像を Fig. 10 に示すとおり、全ての破面においてマトリックスが十分に絞れた後に破断していることが確認できる。なお、複硼化物およびマトリックスの、組成および構造は全ての B 量の試験片で同等であることから、これら相自身の機械的特性は同等と考えられる。したがって全ての試験片において、試験荷重の増加にともなうマトリックスの弾性もしくは塑性変形中に脆性な複硼化物が破断し、その結果、マトリックスに応力集中しながら試験片のたわみが進み、マトリックスへの付加応力が降伏点を超えた時点でマトリックスが絞れ、試験片が破断に至る過程が推測される。

一方、試験片の破断部を付き合わせ、側面から撮影した写真を Fig. 11 に示す。なお、試験荷重はこれら写真の上部から印加された。1.0B および 1.6B の試験片には試験荷重方向に顕著なたわみが認められ、破断前に十分に塑性変形したことがわかる。これに対し、2.1B では塑性変形がわずかであり、2.6B にはほぼ塑性変形が認められない。さらに、Fig. 12 に模式図を示す方法 (Lp/Lf) により試験片の延性を評価し

Fig. 9 Cross-sectional backscattered electron images directly under fracture surface of (a)1.0B, (b)1.6B, (c)2.1B and (d)2.6B after transverse test.

Fig. 10 SEM images of fracture surface of (a)1.0B, (b)1.6B, (c)2.1B and (d)2.6B after transverse test.

Fig. 11 Appearance images of fracture part of (a)1.0B, (b)1.6B, (c)2.1B and (d)2.6B after transverse test.

Fig. 12 Schematic diagrams of (a)transverse test and (b) L_p and L_f parameter on cross-section shape of transverse test piece.

た。Fig. 12(a)に示すように、3点曲げ抗折試験の試験片は、荷重を掛ける押金具との接触側が圧縮され、その逆の開放側が引張られることにより開放側から破断する。したがって、その破面はFig. 12(b)に示すように、試験前の正方形の断面形状から、接触側の辺の長さ (L_p) が増加、開放側の辺の

Fig. 13 Effect of B content on ratio of length of pushed side(L_p) and free side(L_f) on cross-section shape of transverse test piece.

長さ (L_f) が減少し、延性が高い試験片ほど変形が大きく、その比 L_p/L_f が大きな値となる。Fig. 13に L_p/L_f に及ぼす B 量の影響を示す。 L_p/L_f は、B 量が 1.6 % から 2.1 % に増加する点で著しく低下しており、試験片の延性が低下しているこ

とがわかる。このことから、B 量の増加とともに、試験片の変形初期に破断する複硼化物の体積率が増加することでマトリックスに著しく応力が集中し、比較的低い試験荷重の段階においてマトリックスが絞れ、試験片が破断したものと推察される。

このように、試験片全体が十分に塑性変形する 1.6%B 以下では B 量とともに硬さ、変形抵抗が増加し抗折強度は増加するが、2.1%B 以上では延性が低下し比較的低い試験荷重でも破断してしまうため抗折強度が低下したと考えられる。

3.2.3 Ni-Cr-Mo-B 系合金と Co-C-Cr-W 系合金の機械的特性比較

シャルピー衝撃値および抗折強度において、2.1B は ST-12 と同等であり、2.6B は ST-1 と同等以上である。ST-12 は耐食耐摩耗合金として広く使用されている合金であり、ST-1 は特に高耐摩耗性を必要とする特殊用途に使用されている合金である。したがって、本実験で作製した Ni-Cr-Mo-B 系合金は、いずれも実用に耐える機械的特性を有していると考えられる。

3.3 大越式摩耗試験による比摩耗量

Fig. 14(a) に Ni-Cr-Mo-B 系合金、Fig. 14(b) に Co-C-Cr-W 系

Fig. 14 Specific wear rate by Ohgoshi-type abrasion test of (a) Ni-Cr-Mo-B and (b) Co-C-Cr-W P/M materials.

合金の大越式摩耗試験による比摩耗量を示す。Ni-Cr-Mo-B 系合金は、全摩擦速度範囲において B 量の増加とともに比摩耗量が低下する傾向を示し、耐摩耗性の改善が認められた。また、 $0.308 \sim 2.38 \text{ ms}^{-1}$ の摩擦速度において、Ni-Cr-Mo-B 系合金は全 B 量で摩擦速度とともに比摩耗量が低下するが (Fig. 14(a))、Co-C-Cr-W 系合金にはこのような傾向は認められず (Fig. 14(b))、Ni-Cr-Mo-B 系合金と Co-C-Cr-W 系合金では、摩擦速度に対する摩耗挙動が異なっていると考えられる。

Fig. 15 には概ね同等の硬さを有する、Ni-Cr-Mo-B 系合金と Co-C-Cr-W 系合金の比較を示す。Fig. 15(a) は 2.1B (49 HRC) と ST-6 (47 HRC)、Fig. 15(b) は 2.6B (53 HRC) と ST-12 (53 HRC) である。Ni-Cr-Mo-B 系合金は、同等硬さを有する Co-C-Cr-W 系合金と比較し、全摩擦速度範囲において、著しく耐摩耗性に優れることがわかった (Fig. 15(a),(b))。

3.4 大越式摩耗試験後の相手リング表面の EPMA 分析

2.6B と ST-12 のロックウェル硬さは 53 HRC で同等である

Fig. 15 Specific wear rate by Ohgoshi-type abrasion test. (a) shows those of 2.1B with 49 HRC and ST-6 with 47 HRC in Rockwell hardness. (b) shows those of 2.6B and ST-12 with 53 HRC in Rockwell hardness.

Fig. 16 Composition maps by EPMA on friction ring surface after Ogoshi-type abrasion test at various sliding speeds. (a) shows Ni and O composition maps, and (b) shows Co and O composition maps. Examined specimens were (a)2.6B and (b)ST-12.

にもかかわらず、両者の耐摩耗性に大きな差異が認められた要因について、大越式摩耗試験後の試験片観察から以下で解析する。Fig. 16(a)および(b)に、2.6BおよびST-12の大越式

摩耗試験後の相手リング表面のEPMA分析を示す。摩擦速度は低速 (0.099 ms⁻¹)、中速 (0.78 ms⁻¹)、高速 (3.62 ms⁻¹) の3水準で、分析元素は酸素およびプレートから移着した

Fig. 17 Corrosion rate of test materials after immersion in various 10 mass% acid aqueous solutions.

Ni (対 2.6B) もしくは Co (対 ST-12) である。なお、 0.78 ms^{-1} は ST-12 の比摩耗量が著しく大きくなった摩擦速度であり、 3.62 ms^{-1} は 2.6B の比摩耗量が摩擦速度に対し再び増大し始めた摩擦速度である。

3.4.1 低摩擦速度 0.099 ms^{-1}

2.6B の相手リング表面には酸素と Ni の高い部位 (酸素：黄～赤色)、ST-12 の相手リングには酸素と Co の高い部位 (酸素：黄～赤色) が認められる。このように摩擦速度 0.099 ms^{-1} においては、2.6B および ST-12 とともに、プレートの主成分を含む酸化物の発生と脱落による摩耗が発生していると考えられる。

3.4.2 中摩擦速度 0.78 ms^{-1}

摩擦速度 0.78 ms^{-1} における 2.6B の相手リング表面にも、酸素と Ni が検出されるが、 0.099 ms^{-1} と比較すると明らかに酸素濃度が低く (酸素：緑～黄色)、酸素の検出される面積も小さい。このように摩擦速度 0.78 ms^{-1} において 2.6B は、酸化物の発生、脱落による摩耗が 0.099 ms^{-1} より少なく、比摩耗量が 0.099 ms^{-1} より小さいと考えられる。これに対し、摩擦速度 0.78 ms^{-1} における ST-12 の相手リング表面には、酸素および Co がほぼ検出されない。したがって、酸化物がほとんど生成していないことから、酸化物の脱落による摩耗は抑制されるが、同時に酸化物による金属接触抑制の効果がなくシビアな摺動摩耗状態となり比摩耗量が著しく増大したと推測される。

3.4.3 高摩擦速度 3.62 ms^{-1}

2.6B の相手リング表面には、酸素濃度が 20 % 程度 (酸素：緑～黄色) で酸化物と考えられる部位もわずかに見られるが、ほとんどの部位の酸素濃度は 5 % 以下程度 (酸素：青～水色) と低い。しかしながら、この酸素濃度が低い部位でも Ni が 5 % 程度 (Ni：水色) 検出されていることから、プレート成分の Ni が相手リングへわずかに金属的に移着していると考えられる。このように摩擦速度 3.62 ms^{-1} において 2.6B は、 0.78 ms^{-1} と同様に酸化物の発生、脱落による摩耗は比較的少ないが、プレートから相手リングへの金属的移着がわず

かに発生することから、摩擦速度の増加に対し再び比摩耗量が増大したと推測される。これに対し、摩擦速度 3.62 ms^{-1} における ST-12 の相手リング表面には酸化物がほぼ発生しておらず、プレート成分である Co の金属的移着は 2.6B における Ni よりも顕著である (Co の最大検出濃度は 20 % 以上 (Co：白色))。その結果、2.6B と比較し、比摩耗量が大きいと考えられる。

3.5 耐食性

Fig. 17 に各種酸に対する腐食度を示す。Ni-Cr-Mo-B 系合金は全ての B 量において硝酸および硫酸には腐食せず、塩酸に対しては 1.0B のみ腐食した。なお、1.0B の塩酸に対する腐食度は超耐食合金である C-276 と同等程度である。また、弗酸に対する腐食度も C-276 の $1/3 \sim 1/2$ 程度であり、Ni-23%Cr-16%Mo 近傍組成のマトリックスを有する Ni-Cr-Mo-B 系合金は複硼化物生成量に関わらず優れた耐食性を有することがわかった。

一方、Co-Cr-W 系合金および SF-5 は硫酸、塩酸、弗酸に対する腐食度が著しく大きく、SF-5 については硝酸に対する腐食度も著しく大きい結果であった。

4 ま と め

マトリックスが Ni-23%Cr-16%Mo 組成の γ Ni 相で、正方晶 M_3B_2 型複硼化物の生成量を変化させた、Ni-Cr-Mo-B 系ガスアトマイズ粉末の HIP 成形体の諸特性を評価した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) B 量とともにロックウェル硬さは増加し、シャルピー衝撃値は低下する。また、2.6B において、ロックウェル硬さ増加幅に対するシャルピー衝撃値の低下幅が著しく大きい。これは、2.6B に生成する粗大複硼化物が破壊の起点になるためと考えられる。
- (2) 抗折強度は 1.6B で極大となる。試験片が明確に塑性変形する 1.6B 以下では B 増加による変形抵抗増加により抗折強度が増大し、2.1B 以上では延性の低下により比較的低い試験荷重で破断したためと考えられる。

- (3) B量とともに大越式摩耗試験による耐摩耗性は改善する。特に中～高摩擦速度において、同等硬さのCo-C-Cr-W系合金と比較し、著しく比摩耗量が低い。これは、Ni-Cr-Mo-B系合金が摩擦面で酸化物を生成しやすく、金属接触のシビア摩耗、凝着摩耗を低減するためと考えられる。
- (4) 全てのB量においてC-276より優れた耐食性を示す。このことから、本HIP成形体におけるNi-23%Cr-16%Mo組成のマトリックスは、優れた耐食性を有すると考えられる。

文 献

- 1) M. Hasegawa et al.: "Sutenresukou Binran", THE NIKKAN KOGYO SHINBUN, LTD. (1973) 538.
- 2) T. Sawada, K. Yanagimoto: "Development of Ni-Based Super Corrosion and Wear Resistance Alloy with Distributed Fine Boride", Sanyo Technical Report, **16** (2009) 63-70.
- 3) T. Sawada, K. Yanagimoto: "Effects of Boron Content and Heat Treatment on Behavior of Complex Boride Forming in Ni-Cr-Mo-B Gas Atomized Powder", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **57** (2010) 758-763.
- 4) T. Sawada, K. Yanagimoto: "Effects of Chromium and Molybdenum Contents and Heat Treatment on Behavior of Complex Boride Forming in Ni-Cr-Mo-B Gas Atomized Powder", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **58** (2011) 495-499.
- 5) T. Sawada, K. Yanagimoto: "Effects of Chromium and Molybdenum Contents on Properties of Ni-Cr-Mo-B Alloy with High Corrosion and Wear Resistance Consolidated by HIP", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **59** (2012) 167-172.
- 6) T. Sawada, K. Yanagimoto: "Effects of Boron Content and Heat Treatment on Behavior of Complex Boride Forming in Ni-Cr-Mo-B Gas Atomized Powder with High Corrosion Resistant Matrix", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **60** (2013) 209-214.
- 7) T. Sawada, K. Yanagimoto: "Development of High Corrosion and Wear Resistant Ni-based Alloy with Fine Borides Dispersion", Proceedings of the 2011 International Conference on Hot Isostatic Pressing, (2011) 95-99.
- 8) K. Takagi: "Development of High Strength Complex Boride Base Hard Materials Produced by Reaction Boronizing Sintering", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **45** (1998) 507-514.