サブマージアーク溶接のフラックスとスラグにおける成分と構造の比較*

—溶接スラグから溶接用フラックスへの再生利用に関する研究—

児嶋 一浩**, 水上 和実***, 鈴木 賢紀****, 田中 敏宏****

Comparison of chemical compositions and micro-structure between flux and slag on submerged arc welding* - Trials for reusing welding slag as welding flux -

by KOJIMA Kazuhiro **, MIZUKAMI Kazumi ***, SUZUKI Masanori **** and TANAKA Toshihiro ****

Submerged arc welding (SAW) is widely used in heavy industry fields, such as ship buildings or steel pipe mills. Some papers pointed out that recycle use SAW slag to SAW flux is effective to conserve natural resources and also to save flux cost. In this paper, we have compared chemical compositions, crystal structure, and melting behavior between flux and slag in SAW process. Most of chemical compositions of slag were the same as those of flux except Fe and P. Fine metallic steel particles were recognized in slag and the size of them were very similar to welding fume. Major differences were not detected in crystal structure and melting behavior in comparison between flux and slag.

Key Words: Submerged arc welding, Low alloy steel, Slag, Recycle use, Flux, Metallic steel particles, Fume

1. 緒 言

鋼構造物の製造には溶接が不可欠であり、経済性や施工効率の観点からアーク溶接が使用される場合が多い。アーク溶接の中でもサブマージアーク溶接 (SAW) は多電極化、自動化が容易であることから、造船や鋼管等の分野において広く使用されている^{例え1,2)}。SAWはフラックスが溶融することで溶融池を保護し、健全な溶接継手を形成する溶接法である。SAWで使用されるフラックスはAl, Si, Ti, Mg, Mn, Ca等を含有する酸化物や弗化物が主要な構成物質であるが、これらは地殻から天然資源として産出される。近年、これらの枯渇を回避して持続可能な経済活動を発展させる観点から、SAWで生成したスラグを粉砕し、SAWのフラックスとして再利用するスラグのリサイクルが検討されている^{例え3-5)}。スラグのリサイクルは経済性の観点からも好ましいと考えられ、50%以上のコスト削減効果が期待できるとの報告例もある⁶⁾。

スラグを粉砕し、フラックスとしてリサイクル利用するには、スラグとフラックスの両方で成分や構造の差異を正しく理解する必要があるが、これに関する具体的な実験知見は見当たらない。森らはスラグ中のFeを除去する必要性を提唱⁷⁾しているが、スラグ中のFeがどのような状態で存

在しているかの報告例は見当たらない。そこで本報ではSAWにおいて上記を調査した結果を示す。

SAWに使用されるフラックスは焼成型と溶融型に大別されるが、本報では溶融型フラックスを選定した。焼成型にはフラックスの主要原料である酸化物や弗化物の他に、溶接金属の酸素濃度低減を目的としてSi, Mn, Al, Ti等の金属粉末が含有されている場合が多い。焼成型フラックスを使用するSAWでは酸化物や弗化物の溶融及び凝固と同時にこれらの金属粉末による脱酸反応が重畳するため、溶接現象がより複雑となる。一方で溶融型には脱酸用途としての金属粉末は含有されていないので、より基礎的に溶接現象を考察するには適したフラックスであると考えた。更に、スラグのリサイクル利用における経済合理性の観点から、本報では普通鋼のSAWに使用される塩基性のフラックスに限定し、高張力鋼や低温用鋼に使用される高塩基性フラックスは対象外とした。尚、本報では溶接時に散布する粉体をフラックス、フラックスが溶融して溶接金属表面上に形成される固形物をスラグと称する。

2. 実 験 方 法

供試鋼板はJISのSM400Aである。機械加工で表面の酸化スケールを除去し、金属光沢を有する15mm厚の鋼板を使用した。供試鋼板及び溶接ワイヤの成分をTable 1に示す。溶接ワイヤの直径は3.2mmであった。供試フラックスは溶融型フラックスであり、成分をTable 2に示す。Table 2においてSi, Mn, Al, Mg, Caは蛍光X線法で、TiとPは塩酸及び硝酸で試料を分解した溶液と残渣を炭酸ナトリウムで

*受付日 平成29年6月28日 受理日 平成29年12月7日

**正 員 新日鐵住金株式会社 Member, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

*** 新日鐵住金株式会社 Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

**** 大阪大学大学院 工学研究科 Graduate School of Engineering, Osaka University

Table 1 Chemical compositions of welding wire and base metal (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Al	Balance
Welding Wire	0.05	0.05	1.18	0.005	0.006	0.11	3.01	0.01	Fe and impurities
Base Metal	0.19	0.19	0.54	0.021	0.007	0.01	0.01	0.03	Fe and impurities

Table 2 Chemical compositions of welding flux (mass%)

ID	Si	Al	Mn	Mg	Ca	Ti	F	K	*1 T. Fe	*2 M. Fe	C	P	S	Balance	*3 Basicity
A	20.1	1.9	34.6	1.2	3.3	0.2	1.9	1.1	0.92	0.12	0.01	<0.005	0.039	O and impurities	-0.5
B	7.6	16.4	4.9	3.7	11.9	10.4	5.4	1.2	0.44	0.07	0.02	<0.005	0.009	O and impurities	0.3

*1) T. Fe; Total Fe

*2) M. Fe; Metallic Fe

*3) = $6.05\text{N}\text{CaO} + 5.1\text{N}\text{CaF}_2 + 4.8\text{N}\text{MnO} + 4.0\text{N}\text{MgO} - 0.2\text{N}\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.2\text{N}\text{TiO}_2 - 6.31\text{N}\text{SiO}_2$ NX; Mole fraction of X

Table 3 Welding condition

Welding method	Current (A)	Voltage (V)	Travel speed (mm/sec.)	Arc energy (kJ/mm)	Wire extension (mm)	Polarity of current
SAW	600	34	5.8	3.5	35	AC 50Hz

融解した溶液を高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光法で、M. Feは試料を臭素メタノール分解した溶液をICP発光分光法で、Kは試料を塩酸と弗酸で酸分解した溶液を原子吸光度法で、Fは試料を燃焼して発生したガスを抽出しイオンメータ法で、T. Feは塩酸で分解した溶液と残渣を二硫酸カリウムで融解した溶液を容量滴定法で、C, Sは試料を燃焼させて発生したガスを赤外線吸収法でそれぞれ分析した。

本研究では式1で計算される塩基度⁸⁾が-0.5であるフラックスAと0.3であるフラックスBを使用した。式1の塩基度計算式は数値が正に大きくなる程塩基性となり、負に大きくなる程酸性となる。本研究ではフラックスAを酸性、フラックスBを中性と見なして試験に供した。

$$\text{Basicity} = 6.05\text{N}\text{CaO} + 5.1\text{N}\text{CaF}_2 + 4.8\text{N}\text{MnO} + 4.0\text{N}\text{MgO} - 0.2\text{N}\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.2\text{N}\text{TiO}_2 - 6.31\text{N}\text{SiO}_2 \quad (1)$$

NX; Mole fraction of X

溶接はビードオンプレートのSAWで実施した。溶融池が溶接方向でアークより先行しないように、ワイヤは後退角3°とした。溶接条件をTable 3に示す。溶接は交流の50Hzで実施した。溶接終了後、溶接開始位置と終端部から溶接方向でそれぞれ50mmの部分をも不安定領域として除き、その他部分のスラグを回収して試験に供した。

スラグの成分分析はスラグ表面に付着している未溶融フラックス（アーク熱で溶解しないでスラグ表面に付着しているフラックス）をダイヤモンド回転工具で研削し、未溶

Fig.1 Schematic diagram of flux and slag melting observation (side view)

融フラックスが目視で認識できない状態まで除去した後に粉碎して分析試料とした。スラグはフラックスと同一の方法で成分を分析した。

成分分析に使用したフラックスとスラグの残試料はX線回折及び溶融試験に供した。溶融試験に使用した設備概略図をFig.1に示す。当該設備の主要構成は試料を溶融する発熱体、雰囲気制御するガス系統、試料の溶融状態を側面から観察するためのバックライトとビデオカメラである。溶融試験の試料は磁石を使用してFeを極力除去してから直径3mmの円筒形状に圧粉成形して準備した。これを0.3mm厚のPt箔を敷いたAl₂O₃基板の上に載せて設備の均熱帯部

分へ挿入した。炉内の雰囲気は回転式真空ポンプで 13.3 Pa (0.1 Torr) まで減圧した後、Ar を導入して 101325 Pa (760 Torr) へと復元するガス置換を二回繰り返した後に毎秒 0.005 リットルの流量で炉内へ Ar を導入し、当該 Ar は炉外へ放出されるようにした。使用した Ar の純度は 99.999% 以上である。加熱条件は室温から 1000℃ までの温度域においては毎秒 0.167℃ (毎分 10℃) で昇温し、1000℃ に達してから毎秒 0.083℃ (毎分 5℃) で試料が溶融するまで昇温した。

余剰スラグの一部にて断面を鏡面研磨し、マクロ断面形状観察、走査型電子顕微鏡 (SEM)、電子線マイクロアナライザ (EPMA) に供した。スラグのマクロ断面形状は試料を腐食しないで研磨面を観察した。SEM は電界放出形 (FE 型) である日本電子製 JSM-7000F を使用し、反射電子画像のコントラストを白黒で二値化して Metallic steel 粒子 (実験結果に後述、以下 M. S. 粒子と表記する) の円換算相当直径を視野面積 0.1 mm² において計測した。EPMA も FE 型である日本電子製 JXA-8500F 使用し、スラグ中における M. S. 粒子の存在状態と位置を解析した。SEM と EPMA に供する両スラグ試料は導電性を確保するため C を蒸着した。

3. 実験結果及び考察

3.1 フラックスとスラグの成分比較

本報ではフラックス A を用いて形成されたスラグをスラグ A、フラックス B を用いて形成されたスラグをスラグ B と定義する。未溶融フラックスを除去する前後におけるスラグ外観写真を Fig. 2 に示す。未溶融フラックスに覆われている状況では確認できないが、未溶融フラックスを除去すると、スラグ表面にはガスが抜けた痕跡のような半円球状の窪みが多数認められた。

フラックスとスラグに関して主要構成成分の分析結果を Fig. 3 に示す。Si, Mn, Al, Mg, Ti, F, Ca, K は溶接前後で顕著な成分変化は認められなかった。フラックスからスラグへの変化で生じた成分の差異と各構成元素の沸点⁹⁾と

の関係を Fig. 4 に示す。田中らは SAW の温度を数値計算で求めているが、これによると溶接ワイヤの先端近傍部分のアーキで 25000 K が報告されている¹⁰⁾。このような超高温では化合物は単体原子の状態へ乖離すると考え、Fig. 4 では各元素の単体沸点を横軸とした。Mg, F, Ca, K は単体での沸点が Si, Mn, Al, Ti と比較して低いため、酸化物又は弗化物からアーキでプラズマ状態へ熱乖離した場合には、より著しい蒸発が発現して、フラックスからスラグへの変化で含有量が大幅に減少する可能性を想定していた。しかしながら、本研究の実験結果ではこの仮説は否定され、何れの成分もフラックスとスラグはほぼ同一の分析値であった。本報の実験結果から、フラックスの酸化物又は弗化物がアーキで高温に晒され蒸発しても、その周囲には溶融状態のスラグが存在していて、蒸発した物質が溶融スラグに再び捕捉されたと考えた。

森らの報告例¹¹⁾では、フラックスとスラグの成分分析値は全く記載されていないが、FeO と CaF₂ を除く以外はほぼ新品フラックス同様の安定した組成を保持している、と記載されている。本報では Ca 及び F も溶接前後でほぼ同一の分析値を維持しており、森らの報告例とは異なる結果となった。

Fig. 3 Comparison of chemical compositions between flux and slag

Fig. 2 Appearances of slag before and after removing residual flux on slag

Fig. 4 Relationship between boiling temperature and difference of content between flux and slag

次に、不純物成分を議論する。Table 4に示すように、本研究の実験ではフラックスに比較してスラグではT. Fe, M. Fe, 及びPが増加していたが、C, Sには顕著な変化は認められなかった。Murlinは、フラックスには溶融金属からC, Si, Sを有害不純物として除去してスラグへと移行させる機能があるとし、C, Si, Sはフラックスと比較してスラグの含有量が高いと報告¹²⁾しているが、この傾向は本研究の実験結果では認められなかった。Murlinの報告では具体的なフラックス成分が全く記載されていないため、詳細な比較検討は不可能であり、本研究の実験結果で再現しなかった理由は不明である。一方で、森らはフラックスと比較してスラグではFeが増加することを報告⁷⁾しており、本研究の実験結果と定性的に整合する。しかしながら、Feの増加量に関して定量的な実験知見は記載されていない。

Table 4 Comparison of T. Fe, M. Fe, C, P, and S content between flux and slag (mass%)

ID	T. Fe	M. Fe	C	P	S
Flux A	0.92	0.12	0.01	<0.005	0.039
Slag A	4.02	0.89	0.01	0.010	0.032
Flux B	0.44	0.07	0.02	<0.005	0.009
Slag B	1.82	0.50	0.02	0.009	0.012

3.2 フラックスとスラグの結晶構造及び溶融挙動の比較

スラグをフラックスへと再生するには成分だけでなく、両者の結晶構造を正しく理解することも重要である。そこでフラックスとスラグにおいてX線回折を実施した。結果をFig.5に示す。フラックスとスラグを比較するとAはフラックス及びスラグ共に非晶質の構造であり、SAWの前後で結晶構造に差異を生じていない。スラグAで認められた唯一の回折ピークはフェライト相のFeであり、フラックス及びスラグの成分分析結果と整合した。BにおいてもAと同様に、フラックスとスラグの両者で共にCaF₂, MgAl₂O₄, Ca_{1.5}Mn_{1.8}Ti_{18.7}O₃₈が検出され、SAWの前後で結晶構造は変化していなかった。スラグBにもM. Feは含有されているが、スラグAに比べて含有量が少ないこと、及びM. FeとMgAl₂O₄の回折ピーク位置(2θ)それぞれが44.7°と44.6°であり近接していることからM. Feの回折ピークが明瞭に検出されなかったと考えた。

Murlinはフラックス中のMn及びMn酸化物はスラグ中ではマンガンシリケートに容易に変化するため、フラックスとスラグでは融点や溶接作業性が異なることを報告¹²⁾している。しかしながら、本研究の実験結果では結晶構造の変化は2種類のフラックスとスラグで両方共に認められなかった。フラックスとスラグで溶融挙動に変化があるか否かを

Fig.5 Comparison of X ray diffraction results between flux and slag

確認した結果を Fig.6 に示す。本研究では Ar 雰囲気中でフラックスとスラグを溶融したが、実際の溶接時の雰囲気はアーク空洞内では CO と考えられており¹³⁾、スラグ外側（未溶融フラックスが付着していた側）は大気である。実現現象の雰囲気を溶融実験で再現するのは困難であるため、本研究ではフラックスとスラグの溶融挙動における相対比較を調査する観点から試料と不活性な Ar 雰囲気を採用した。本研究

の実験結果ではフラックスとスラグの両者で溶融挙動は同様であり、差異は生じなかった。

3.3 スラグ中の M. S. 粒子に関する形成機構

スラグのマクロ断面写真、及びこれらを FE-EPMA で解析した結果を Fig.7 に示す。スラグ A、スラグ B 共に CP 画像で白色の微小粒子が多数認められ、これらは Fe を主成分と

Fig.6 Observation results of flux and slag melting

Fig.7 Cross section macrographs of slag, CP images and Fe content analysis results by FE-EPMA on slag cross sections

する金属粒子（本報ではこれをMetallic steel粒子と称し、M. S.粒子と表記する）であると確認された。M. S.粒子にはFe以外にもワイヤ成分であるNiが2から3mass%程度含まれているが、これに関しては別報で議論する。

FE-SEMで解析されたM. S.粒子の円換算直径ヒストグラムをFig.8に示す。スラグBではスラグAに比較してより細かいM. S.粒子がより多くの個数密度で確認でき、M. S.粒子の平均直径はスラグAで $0.95\mu\text{m}$ 、スラグBで $0.61\mu\text{m}$ であった。検出されたM. S.粒子の個数はスラグAで328個、スラグBで820個であり、M. S.粒子の直径最小値はスラグA、スラグB共に $0.13\mu\text{m}$ 、直径最大値はスラグAで $6.02\mu\text{m}$ 、スラグBで $5.73\mu\text{m}$ であった。

スラグ中にM. S.粒子が取り込まれる原因として、溶滴移行時のスパッタ発生を考え、ガスシールド溶接の報告例と比較した。片岡らはパルスの有無でスパッタの粒度分布を報告¹⁴⁾しているが、パルス有無に関わらずスパッタ粒度の最頻度値は $0.106\text{--}0.5\text{mm}$ の範囲である。片岡らの実験結果は本報のM. S.粒子の大きさと2桁異なっていた。このため本報のM. S.粒子における主たる形成機構はスパッタではないと考えた。スラグ中で観察されたM. S.粒子の中には、直径 $100\mu\text{m}$ 程度の大きさも極少数ではあるが存在しており、このサイズの粒子はスパッタの可能性も十分に考えられる。

被覆アーク溶接棒を使用したアーク溶接において末光らが計測した溶接ヒュームの2次粒子直径をFig.9^{15,16)}に示す。末光らはイルミナイト系で $1.0\mu\text{m}$ 、低水素系で $0.75\mu\text{m}$ と溶接ヒューム2次粒子直径の最頻度値を報告しているが、本報の実験結果は末光らの報告例と類似している。更に加えて、低水素系棒のスラグにより近いスラグ組成であるスラグBにおいてスラグAよりM. S.粒子の円換算相当直径が小さいことも定性的傾向が整合する。このことから、本報で観察されたスラグ中のM. S.粒子は、アークで蒸発したFe及び合金成分の蒸気がスラグ中に捕捉された結果であると考えた。

3.4 スラグBにおけるM. S.粒子の存在位置

スラグBではFig.7のCP画像において特定の濃淡部分に

Fig. 8 Size histogram of M. S. particles analyzed by FE-SEM

白色粒子が偏在している傾向が認められたがスラグAではこのような傾向は認められなかった。スラグAが非晶質であったのに対してスラグBでは結晶質であったことから、スラグBでは特定の成分や結晶構造を有する部分にM. S.粒子が偏在している可能性を考えた。これを検証するためFE-EPMAでスラグ成分を解析した結果をFig.10に示す。スラグBではMg, Mn, Al, Oが濃化している部分にM. S.粒子が偏在していたが、当該位置にはCa, F, Si, Tiは検出されなかった。スラグBのX線回折結果で MgAl_2O_4 が確認されたことから、スラグBではM. S.粒子は $\text{Mg}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ の内部に偏在している可能性が高いと考えた。 MgAl_2O_4 の格子定数は $8.085\text{\AA}$ ¹⁷⁾、 MnAl_2O_4 の格子定数は $8.27\text{\AA}$ ¹⁸⁾であり両者の格子定数は概ね一致している。加えて、両者は共にスピネル構造の結晶格子を有している。このため MgAl_2O_4 と MnAl_2O_4 はX線回折では明瞭には区別できなかったと考えた。

MnAl_2O_4 はフェライト相のFeと格子整合性が良好であり、溶接金属において粒内変態組織の生成核になり得るとの報告¹⁸⁾があるが、 MgAl_2O_4 も MnAl_2O_4 と同様にフェライト相のFeと格子整合性が良好であることは十分に考えられる。フェライト相のFeと MnAl_2O_4 との間のミスフィットは、 $\text{Fe}\{100\}/\{100\}\text{MnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}[100]/[110]\text{MnAl}_2\text{O}_4$ の方位関係で1.8%とされている¹⁸⁾。本研究で確認されたM. S.粒子は界面エネルギーがより低くなる場所として $\text{Mg}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ に偏在したと仮定すると、M. S.粒子と $\text{Mg}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ の間にも溶接金属での議論と同様の方位関係と低いミスフィット値が確認できるはずである。方位関係の有無は透過型電子顕微鏡を用いて電子線回折で検証する必要がある、今後の課題である。

3.5 スラグの再生利用へ向けた展望

森らはスラグの再生利用において、スラグからFeを除去することが重要であると報告し、その方法として磁力による選鉱を提唱している^{7,11)}。しかしながらM. S.粒子はスラグ中で特定の成分部分に偏在する場合が確認され、磁力で選鉱した場合には溶接前のフラックスからスラグの成分が変

Fig. 9 Size histogram of fume particles on shielded metal arc welding^{15,16)}

Fig.10 FE-EPMA content mapping results of Slag B

化する懸念が示唆された。また、M. S. 粒子は極めて微小であり、これらを磁力で選鉱することは前工程の粉碎負荷が過大となることも懸念される。スラグを再生することでフラックスとして利用するためには、磁力による選鉱以外の、例えば再溶融のような別の方法を検討する必要があると考えた。

4. 結 言

本研究の実験により、下記の結論を得た。

- (1) 試験した2種類のフラックスとスラグはほぼ同一の化学組成が確認され、FeとPのみがスラグにおいてフラックスより増加した。
- (2) 試験した2種類のフラックスは、SAWの前後において即

ちフラックスとスラグで比較して、何れも同一の結晶構造と溶融挙動が確認された。

- (3) スラグ A では平均直径 $0.95\mu\text{m}$ 、スラグ B では平均直径 $0.61\mu\text{m}$ の M. S. 粒子が確認された。
- (4) M. S. 粒子の生成機構は Fe 及び合金成分の蒸発に起因している可能性を考えた。
- (5) スラグ B では $\text{Mg}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ の内部に M. S. 粒子が偏在している可能性が高い。

参 考 文 献

- 1) Shigeo OYAMA, Tadashi KASUYA, and Kouichi SHINADA: High Speed One-side Submerged Arc Welding Process “NH-HISAW”, 新日鉄技報, 385 (2006), 16-19. (in Japanese)
- 2) K. SHINADA, Y. HORII AND N.YURIOKA: Development of Weld Metal with High Toughness and Low Hardenability, Welding Journal, 71-7 (1992), 253s-262s.
- 3) Datta Saurav, Bandyopadhyay Asish and Pal Pradip Kumar: Reclaiming of Submerged Arc welding Slag, Comparison between SAW Processes with and without slag-mix, Indian Welding Journal, 41-3 (2008), 22-31.
- 4) Saurav Datta, Asish Bandyopadhyay and Pradip Kumar Pal: Submerged Arc Welding With a Mixture of Fresh Flux and Fused Slag-Modeling with Quadratic Response Surface Methodology, Indian Welding Journal, 39-4 (2006), 20-31.
- 5) Kulwant Singh and Pandey Sunil: Recycled slag consumption in submerged arc welding and its effect on microstructure of weld metal, Indian Welding Journal, 42-4 (2009), 46-51.
- 6) H. P. BECK AND A.R.JACKSON: Recycling SAW Slag Proves Reliable and Repeatable, Welding Journal, 75-6 (1996), 51-54.
- 7) 森 重樹, 内田昌康: サブマージアーク溶接用フラックス滓の再生利用技術, 金属材料, 16-4 (1976), 98-105.
- 8) 平忠明, 赤尾一孝, 市之瀬弘之: サブマージアーク溶接用フラックスに関する研究(第一報)-溶融型フラックスの塩基度について-, Preprints of the National Meeting of Japan Welding Society, 23 (1978), 198-199.
- 9) 国立天文台編: 理科年表平成20年卓上版, 丸善株式会社 (2007), 395.
- 10) Manabu TANAKA, Masaya SHIGETA, Fumikazu MIYASAKA and Kazuki KASANO: A Simplified Numerical Model of Submerged Arc Welding, Preprints of the National Meeting of Japan Welding Society, 95 (2014), 192-193. (in Japanese)
- 11) 森 重康, 内田昌康: フラックス滓再生利用の価値, 溶接技術, 24-7 (1976), 73-78.
- 12) DEANNA MURLIN: The Use of Crushed Slag as Submerged Arc Welding Flux, Welding Journal, 89-8 (2010), 41-43.
- 13) Hisaei Terashima, Noboru Nishiyama and Junichiro Tsuboi: Influence of Slag Basicity on Deoxidation in Submerged-Arc Welding -Deoxidation in Submerged-Arc Welding (Report 1)-, Journal of the The Japan Welding Society, 46-3 (1977), 165-171. (in Japanese)
- 14) KATAOKA Tokihiko, IKEDA Rinsei, YASUDA Koichi and HIRATA Yoshinori: Development of Low Spatter CO_2 Arc Welding Process with High Frequency Pulse Current: Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 25-4 (2007), 480-485. (in Japanese)
- 15) Hideo SUEMITSU and Minoru KOBAYASHI: Electron-Microscopical Study on “Fume” Occuring on the Ocasion of Arc-Welding 水曜会誌, 13-7 (1958), 493-496. (in Japanese)
- 16) 社団法人溶接学会編: 溶接・接合便覧, 丸善株式会社 (1990), 1193.
- 17) Robert Ianoş and Paul Barvinschi: Characterization of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ solid solutions prepared by combustion synthesis, Journal of the European Ceramic Society, 31-5 (2011), 739-743.
- 18) A. R. Mills, G. Thewlis and J. A. Whiteman: Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite, Materials Science and Technology, 3-12 (1987), 1051-1061.