オーステナイトステンレス鋼溶接金属の 耐孔食性におよぼす Mo と N の影響*

小川忠雄**, 村田邦昭**, 青木司郎**, 常富栄一**

Effect of Molybdenum and Nitrogen on Chloride Pitting Corrosion in Austenitic Stainless Steel Weld Metal*

by Tadao Ogawa**, Kuniaki Murata**, Shiro Aoki**
and Eiichi Tsunetomi**

The effect of Mo and N on chloride pitting corrosion has been studied in the welds of commercial type and high N-containing (0.34 %N) austenitic stainless steel. The results are as follows:

- 1) Austenitic stainless steel weld metal is more susceptible to chloride pitting corrosion than base metal. This loss of pitting corrosion resistance is due to the dendritic micro-segregation of alloy elements such as Mo and Cr which are preferable effect on pitting corrosion.
- 2) The pitting corrosion resistance in weld metals increases with nitrogen content in both commercial type and high N-containing steel, independent of whether molybdenum coexists or not.
- 3) Increase of Mn which segregates in γ phase on solidification process improves pitting corrosion resistance by enhancing the solubility of nitrogen in γ phase of the weld metal.

1. 緒 言

Mo, N は塩化物腐食環境でのオーステナイトステンレス鋼の耐孔食性に効果があることが知られている^{1,2,3,6)}。しかし、これらの効果についての研究はほとんどが板材についてなされたものであって、溶接金属そのものについて検討されたものは非常に少ない⁴⁾。そこで、ステンレス鋼溶接部の特性向上研究の一環として溶接施工技術の面から溶接金属におけるこれら元素の耐孔食性におよぼす影響について検討を進めた。すなわち、

- (1) 板母材との耐孔食性の差異
- (2) Mo 添加および添加量増加と期待できる改善効果
- (3) γ 地における孔食の優先成長とその抑制法
- (4) Mn 添加量増加にともなう γ 地の N 溶解量増加による N の積極的な利用

などについて検討した結果を報告する。

2. 供試材と実験方法

使用した鋼材と商用および試作溶加ワイヤの化学成分を Table 1 に示す。ここで、STEEL-B は塩化物環境下で優れた耐孔食性を持たせるために N 量を 0.34%まで

高めた鋼材であり、Cr-Mn 試作ワイヤとあるのは、後述するが、溶接金属部の N 量を高めるため作られたものである。

溶接方法は一部 MIG 溶接を試みたが、ほとんど GTA 溶接とし自動、半自動、手動で行ないすべて下向き姿勢とした。GTA 溶接のシールドガスは Ar ガスを主としたが、N₂ および O₂ ガス添加を行なう場合はあらかじめ所定の量に混合したボンベを使用して実験に供した。

Table 1 Chemical composition of the sheet materials and welding wires

		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
commercial sheets	SUS304	0.05	0.75	0.94	0.026	0.007	9.4	18.3	—	0.02
	SUS316	0.07	0.66	1.01	0.020	0.006	12.4	16.7	2.38	0.02
	SUS310S	0.05	0.65	1.00	0.026	0.004	19.9	25.1	—	0.02
	STEEL-A	0.09	2.13	1.54	0.025	0.005	13.4	24.2	0.77	0.251
	STEEL-B	0.03	0.81	1.64	0.021	0.003	13.2	24.3	0.84	0.34
commercial wires	YT-308	0.05	0.33	1.89	0.020	0.004	9.8	19.9	—	0.05
	YT-309	0.07	0.41	2.25	0.027	0.006	12.2	23.6	—	0.04
	YT-316	0.07	0.33	1.94	0.021	0.005	12.5	19.4	2.37	0.03
	Y-316L	0.03	0.35	2.07	0.018	0.008	13.5	19.6	2.38	0.02
wires of experimental heats	1% Mo	0.04	0.77	1.43	0.021	0.003	12.2	24.1	0.94	0.34
	2% Mo	0.03	0.57	1.72	0.015	0.002	13.6	24.5	2.03	0.34
	2.5% Mo	0.02	0.31	1.07	0.014	0.006	15.1	24.6	2.49	0.39
	4% Mo	0.02	0.67	1.47	0.022	0.003	16.2	24.3	3.95	0.36
	Cr-Mn	0.02	0.26	2.87	0.022	0.003	13.1	27.0	0.97	0.46

*原稿受付 昭和54年12月26日 (昭和53, 54年度秋季全国大会にて発表)

**正 員 新日本製鉄(株)製品技術研究所 Member, Nippon Steel Corp., Products R & D Labs.

耐孔食性の評価は 50 g/l $\text{FeCl}_3 + 1/20 \text{NHCl}$ 溶液, おもに 50°C, 48 時間浸漬での腐食減量測定と 0.5%, 1.0% HCl , 1.0% NaCl 溶液, 25°C 20 mV ごとに 1 分間保持の定電位ステップ法によるアノード分極測定で行なった。試料は速乾性塩ビ系塗料によりシールド, 測定時の脱気は行っていない。ただし, 孔食発生初期を観察するために溶加ワイヤを使用しないビード置き溶接部についての塩化第 2 鉄-塩酸溶液浸漬試験は 1~3 時間の短い時間とした。この場合, 浸漬試験片の鏡面研磨面を組織観察のためエッチングするが (王水系溶液), これを浸漬前に行なう場合と浸漬後に行なう場合で孔食発生起点の数にかなりの差があり, 浸漬前にエッチングしたものの多い。しかし, どこが発生起点になり得るかという点では両者に大差があるとは思われない。

代表的な溶接条件, 腐食試験片採取方法および腐食試験方法を Fig. 1 にまとめて示す。

Fig. 1 Welding procedure and corrosion test

孔食状況, 組織および成分元素などについての検討は外観, 光学顕微鏡, 走査顕微鏡などによる観察と X 線マイクロアナライザ (XMA) およびオージェ (AES) などの分析によって行なった。

3. 実験結果

3.1 溶接金属の耐孔食性と Mo および N の効果

Fig. 2 に溶加材を用いない GTAW ビード置き溶接部を含む試験片の塩化第 2 鉄-塩酸溶液浸漬試験の結果を示す。304, 316 いずれも溶接ビードは 2 パスであるが溶接金属部での孔食発生がかなり激しい。溶接金属内でも 2 パス目の融合線から少し離れた 1 パス内の部位およびビードの両側付近での発生が顕著である。また, 1%

Fig. 2 Pits initiation and distribution on the polished test specimen with autogenous weld metal

Fig. 3 The anodic polarization curves of the sheet material and weld metal

NaCl 溶液による溶接金属のアノード分極曲線の測定を行なった。溶接金属 Y-308 のアノード分極曲線の立ち上がりは 304 母材より低い電位で起る (約 200 mV), Fig. 3 にその一例を示す。浸漬試験およびアノード分極曲線いずれにおいても 316 系溶接金属の方が 304, 308 のそれより優れた耐孔食性を示している。

Fig. 4 に, 使用溶加材の Mo 量を順次 1, 2, 2.5, 4% と高めて GAT 溶接した STEEL-B 溶接部について塩化第 2 鉄-塩酸溶液浸漬試験を行なった結果を示す。Mo 量を 2% 程度まで増加すると確かに腐食量は減少する傾向を示すが, それ以上添加量を増加しても効果はほとんど示さない。Fig. 5 にこれら腐食試験後の孔食発生の状況を示す。母材部では全く孔食の発生が認められな

Fig. 4 Effect of Mo increase on the weight loss of pitting corrosion in STEEL-B welds

welding: GTAW, Ar shielding
corrosion test: 50g/lFeCl₃ + $\frac{1}{20}$ NHCl, 50°C, 48h

Welding wire	1%Mo	2%Mo	4%Mo
test specimen of STEEL-B welds			

Fig. 5 Effect of Mo on STEEL-B welds

Fig. 6 The anodic polarization curves of the weld metals of STEEL-B

いが、溶接金属部では、たとえ Mo 量 4% の溶加ワイヤを使用したものでも孔食の発生を抑えることができない。Fig. 6 の 1% HCl 溶液でのアノード分極曲線においても溶加ワイヤの Mo 量が 1, 2, 2.5, 4% と変化しても、一部高電流域での若干の差はみられるものの孔

食発生に強く関係する 0.1 mA/cm² 付近までの電流増加の状況では大きな差は認められない。

STEEL-B の優れた耐孔食性は高い Cr 量と高い N 量に帰されている。板材については N が耐孔食性にきわめて効果的であるとされている⁹⁾ が、溶接金属においても同様な効果が期待できるかどうかを検討した。溶接金属に N を添加する簡便な方法として GTA 溶接時にシールドガスに N ガスを混入する方法があるが、これによって N 含有量の異なる溶接金属を作製し、塩化第 2 鉄-塩酸溶液浸漬試験とアノード分極の測定を行なった。Fig. 7 は 309, 316 L 溶接部の浸漬試験結果であるが、N を添加された溶接金属の孔食発生は明らかに抑制されており、孔食発生位置は融合線および母材熱影響部側に移動している。Fig. 8 a, b はこれらの溶接金属の 1% HCl 溶液でのアノード分極曲線であるが、浸漬試験と同様に N の効果は明らかに認められる。特に、Mo を含む 316 L の場合、効果が顕著である。Fig. 9 は STEEL-B 溶接部の腐食減量を N 量で整理したものであるが、0.35% 以上の N 量での減少が大きい。

3.2 溶接金属への N 添加

さきにもふれたように、簡便に溶接金属の N 量を上げるには溶接時にシールドガス中に N ガスを添加する方法がある。しかし、添加量にはおのずから限度があり、過剰な添加を試みると溶接ビードに気孔の発生が起る。Fig. 10 にその例を示すが、304 と 310S の気孔発生のはら両鋼種の N 溶解度の差 (主に Cr 量) によるものと考えられる。また、Fig. 11 は STEEL-B について GTA 溶接時シールドガスから N を添加した場合の添加 N

corrosion test: 50g/lFeCl₃ + $\frac{1}{20}$ NHCl, 50°C, 48hr

shielding gas	welds by GTAW base metal: SUS304, 316 thickness 12mm			
	Y-316L		Y-309	
	face	root	face	root
Ar				
	324-7		306-3	
Ar + 2%N ₂				
	325-10		307-5	
Ar + 5%N ₂				
	326-11		308-7	

Fig. 7 Effect of N on pitting corrosion of commercial type 309 and 316L welds

Fig. 8a Effect of N of the anodic polarization curves of type 309 weld metals

Fig. 8b Effect of N on the anodic polarization curves of type 316L weld metals

量と溶接金属との関係である。かなりのバラツキがあるが、Ar シールドでの STEEL-B 溶接金属としては限界 N 量は 0.30% 付近といえる。なお、Fig. 11 および次の

Fig. 9 Pitting corrosion of welded joints in high nitrogen containing austenitic stainless steel STEEL-B

Fig. 10 The porosities in autogenous welds by GTAW with nitrogen-added Ar shielding

Table 2 に並記されている STEEL-A は耐熱用に使われている高窒素含有ステンレス鋼である。一般に、溶接金属の酸素量を増加すると溶接金属の N 溶解度が大きくなるとされているが、Table 2 の STEEL-B についても同じ傾向が認められる。しかし、シールドガスからの N₂ ないし O₂ の添加は添加量の制御がむずかしい上に、GTA 溶接の場合には電極 (W_{th}) の損耗をきたし添加方法としては必ずしも推奨できるものではない。

Fig. 12 は STEEL-B 溶接金属の N 量をその化学成分 (Cr+1/2 Mn) 値で整理したものである。(Cr+1/2 Mn) は鉄合金における N の活量係数によらば合金元素の影響について R. D. Pehlke と J. F. Elliot⁵⁾ らが示した相互作用助係数の一部を使用したものである。所期の N 量を得るためには適量の Cr, Mn の増量が効果的であるといえる。各種のオーステナイトステンレス鋼溶接金属の N 量を変動したものについて塩化第 2 鉄-塩酸溶液浸漬試験を実施した結果をまとめて Table 3 に示す。Cr と Mn を増量した溶加ワイヤを用いた STEEL-B 溶接金属は N 含有量が大きく、かつ、腐食減量もきわ

Fig. 14 Pits initiation on the polished surface of autogenous weld metal of type 304 by GTAW

のが多い(方位性ピット)。

孔食が成長しさらに大きくなったものについて、その孔食先端の成長過程とみられる部分を観察すると腐食の進行はほとんどが γ 地に沿って進行している。特に、デンドライトセル中央部でのそれが顕著である。Fig. 15 は GTA 溶接溶融金属部の例である。Fig. 16 は溶加ワイヤを使用した継手溶接金属部の浸漬試験後の孔食状況で、状態としてはかなり進んだものである。この場合、腐食は試験片表面の外部からのみでなく、内部からも δ フェライトを避けらるようして進行しているのがわかる。

そこで、Table 4 に溶接金属の δ フェライトと γ 地の成分の偏析について XMA 分析で調べた結果を示す。Mo, Cr, Mn いずれにおいてもかなりの成分量の差が認められる。特に、Mo の偏析が大きく、 γ 地は δ フェライトに対して40~50%程度の低い値を示す。Mn は Mo, Cr と異なって γ 地で値が高く、この傾向は Mn 量が高くなるとさらに顕著になるようである。

N のような軽元素は XMA 分析が困難であるため AES 分析を試みた。STEEL-B の高 Mn 溶接金属の結果を Fig. 17 に示す。検出感度が低いと N のピークを認めにくい、感度を上げて検出器を N オージェ電子エネルギーに固定して δ フェライト、 γ 地をくりかえして分析した結果 γ 地の N が高いことが確認された。

Fig. 15 Pits growth on the polished surface of autogenous weld metals of type 304 and 316 by GTAW

Fig. 16 Propagation of pitting corrosion on welded joints by GTAW

Table 4 X-ray micro analysis of γ matrix and δ ferrite in weld metals

	SUS308 weld metal						SUS316 weld metal						STEEL-B.CrMn weld metal					
	Mo		Cr		Mn		Mo		Cr		Mn		Mo		Cr		Mn	
	A	B	A	B	A	B	C	D	C	D	C	D	E	F	E	F	E	F
γ matrix	—	—	20.2	19.9	1.22	1.28	1.54	1.64	18.4	17.2	1.40	1.42	0.72	0.70	24.3	23.2	5.0	2.60
δ ferrite	—	—	27.8	25.6	1.06	1.16	4.04	3.42	24.6	23.0	1.49	1.32	1.39	1.48	27.4	29.3	3.0	2.08
γ matrix	—	—	0.73	0.78	1.15	1.10	0.38	0.47	0.75	0.75	0.94	1.08	0.51	0.47	0.89	0.80	1.09	1.25
δ ferrite	—	—	0.73	0.78	1.15	1.10	0.38	0.47	0.75	0.75	0.94	1.08	0.51	0.47	0.89	0.80	1.09	1.25
average	—	—	0.75	0.75	1.13	1.13	0.43	0.43	0.75	0.75	1.01	1.01	0.49	0.49	0.85	0.85	1.17	1.17

4. 結果の検討

304, 316, STEEL-B などオーステナイトステンレス鋼の溶接金属部は Cl イオン共存溶液下では母材に比較

Fig. 17 The Auger analysis on δ -ferrite and γ -matrix in weld metals of STEEL-B (Cr-Mn filler wire)

して耐孔食性がかなり劣ることがわかる。Fig. 2 において特徴的なことは孔食発生のも多い部分が次パスビードによる溶接金属内熱影響の一部であることとそれよりやや少くないが、やはり発生の多いのが融合線近傍ビード内側の部分である。 γ 粒界に析出した Cr 炭化物とみられるものの周辺からの孔食発生 (Fig. 16 Ar + 5% N_2 シールド 309 溶接金属など) がしばしば認められることから炭化物析出およびそれによる Cr 欠乏域の存在などが強く関係しているものと思われる。また、融合線近傍での孔食発生が多いことは不完全混合域 (unmixed zone) における成分偏析や各種の非金属介在物の増加などが関係しているものとみられる。

さきにも述べたように、孔食発生の起点は γ 地そのもの、 γ 地の粒界、 γ 地と δ フェライトの境界などいろいろであるが、発生後の成長はほとんどが γ 地に沿って起る。 γ 地の Cr と Mo の量が δ フェライト地に比べかなり低い、特に Mo のそれが激しく γ 地が δ フェライト地の 50% 程度の値しか示さない場合がある。耐孔食性に対する Mo の顕著な効果は従来から多数の人々によって確認されてきているが^{1,6)}、それらはほとんど板材についての報告である。最近、Mo 添加オーステナイトステンレス鋼の孔食について A. Garnar が検討を加え、溶接金属の耐孔食性は圧延母材と大きく異なりかなりの Mo 量の添加を行っても必ずしも期待した効果が得られないこと、そして、それが、おもに、溶接金属デンドライト中での Mo の大きな凝固偏析によると報告している⁹⁾。孔食発生後の成長がほとんど γ 地に沿って起ることから、確かに、凝固時の Cr, Mo

の偏析が孔食の成長に強く影響しているといえる。

STEEL-B の場合も (Fig. 4)、溶接部の Mo 量を 3.5% 程度まで上げて期待する母材なみの耐孔食特性が得られていない。一方、溶接金属の Mo 量が 3.0% を起すと溶接部の延性、靱性が急激に悪化する⁷⁾ ことなどから、一般の溶接構造材料として考える場合、不用意な Mo 量の増加は慎むべきであり適量の Mo をえらぶことが重要であり、かつ必要となる。

耐孔食性に対する N の効果はかなり以前から知られているが、Mo の共存で始めて効果的になるとする報告など明確でない部分も多い²⁾。安保らにより孔食発生を抑える限界 N 量があることが報告され⁹⁾、その作用機構については遅沢らの実験がある¹⁰⁾。これらはすべて板材についての結果であり、溶接金属部についてはほとんど検討されていない。

Fig. 7 のように GTA 溶接時にシールドガスから N を添加することによりその効果がかなり明確に示された。一般に、孔食抑制元素として Cr, Mo, Si が取り上げられるが、これらはいずれもオーステナイトステンレス鋼溶接金属において、常に、フェライト生成元素として δ フェライト地に偏析し、その孔食抑制には作用するが、 γ 地の孔食抑制には十分な効果を期待しにくい面がある。N は耐孔食性に効果のある数少ないオーステナイト生成元素の一つであり、したがって、 γ 地の孔食抑制に非常に役立つ元素である。Fig. 17 の AES 分析でも明らかに γ 地の N 量が δ フェライトより高くなっており、これがこの溶接部の耐孔食性を改善するのに寄与しているものといえる。しかし、耐孔食性に対す

る N 添加の効果が、大きく凝固偏析する Mo の影響を γ 地において十分に補償し得る程大きなものであるかどうかは成分系、含有 Mo 量等によっても異なるものと思われ、明らかでない。また、Mo 共存の場合、添加 N の効果が他より大きくなるようである (Fig. 8 b)。Mo を含有する鋼材の溶接金属の耐孔食性はそうでない場合に比べ Mo の凝固偏析による分だけ劣下の度合いが大きいこともその一因と考えられるが詳しいことはわからない。

いっぽう、N を溶接金属の孔食抑制元素として積極的に用いる際、対象鋼材の N 溶解度を考慮しなければならない。一般に、溶鋼中の N については溶接のようなアーク溶解の場合、通常の平衡溶解^{5), 8)}より大きい溶解量^{11), 12)}を示すといわれている。しかし、Fig. 10 の 304 の例でみられるように過剰な添加を試みると気孔など溶接欠陥の原因となる。アーク溶接における溶鋼の N 溶解量は合金成分によってかなり変動し、Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, Mn などは溶解量を増加し、C, Si, Ni などは低下する働きがある¹³⁾。溶解量を高める元素のうち Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo はいずれもフェライト生成元素である。オーステナイト生成元素で凝固時に γ 地に偏析し、N の溶解量を高めるのに寄与すると考えられる元素は Mn のみといえる。

STEEL-B 母材の N 量 0.34% の値はこの成分系 GTA 溶接金属 (Ar シールド) としては溶解限を超えたものである。高 N ステンレス鋼のように積極的に N の効果を利用する場合は、溶接金属としては溶加ワイヤから Mn などの合金添加を行なって成分系を移動して N 溶解量を高めるのが効果的である。たとえば、Cr 量と Mn 量に対する溶接金属の N 量の関係 (Fig. 12) から決めた高 Mn 試作ワイヤの GTA 溶接部の N 量は 0.36% と高く、特性もきわめて優れている。XMA 分析 (Table 4) でも、確かに γ 地の Mn 量は δ フェライトより高くなっている。

溶接金属の N 溶解量を高める方法にシールドガス Ar に微量の酸素ガスを添加する方法がある。酸化性雰囲気ガスでの溶接については、雰囲気中の酸化窒素 NO¹²⁾ の存在および溶鋼表面の酸素 O による表面活性化¹⁴⁾などの考え方のもとに N 溶解量が増加することが知られている。しかし、溶接後の溶接金属としては N 量の増加もさることながら氧化物系介在物の増加もかなり大きく、これが孔食発生起点につらなり耐孔食性の劣化を起す恐れがある。必ずしも推奨できる方法とはいえない。

5. ま と め

(1) 塩化物腐食環境において溶接金属の耐孔食性は母材に比較して大巾に劣る。

(2) 溶接金属には铸造組織特有の凝固偏析があり、耐孔食性に効果があるとされる Cr, Mo のそれが大きい。Mo については δ フェライトに対して γ 地が 50% も低い

値を示す場合がある。したがって、Mo を多量に添加しても板材で得られるような大きな効果は期待できない。

(3) Mo 共存の有無に関せず N は溶接金属の耐孔食性に効果がある。ただし、Mo が共存する方がその効果が大きい。

(4) 溶接金属の N 量は GTA 溶接時のシールドガスに N₂, O₂ を添加すると増加するが、限度がある。また、溶接作業性からも困難がともなう。溶接金属に Cr, Mn などの合金添加を行なって N 溶解度を高めるのが効果的である。

(5) 孔食発生の起点は γ 地、 γ 粒界、 γ と δ フェライトの境などいろいろあるが、これらは炭化物の析出、介在物の偏在および凝固成分偏析などが単独ないし重畳するためと考えられる。

(6) 孔食発生後の成長は凝固偏析によって Cr, Mo などの成分が低下している γ 地、特にデンドライト、デンドライトセルの中央部に沿って起るのがほとんどである。

(7) γ 地の孔食を抑制するには γ 地の N 溶解度を Mn などの添加で上げて、 δ フェライトに対して γ 地の N 偏析を大きくするのが効果的である。この際、Mn はオーステナイト生成元素として γ 地に凝固偏析するが、この偏析が、さらに γ 地の N 溶解量を高めるのに寄与する。

参 考 文 献

- 1) M. A. Streicher; Development of Pitting Resistant Fe-Cr-Mo Alloys, Corrosion, 30-March (1974), 77-91
- 2) O. Steensland; Contribution to the Discussion on Pitting Corrosion of Stainless Steels, Iron and Steel, 4 (1969), 104-108
- 3) K. Sugimoto and Y. Sawada; The Role of Alloyed Molybdenum in Austenitic Stainless Steels in the Inhibition of Pitting in Neutral Halide Solutions, Corrosion 32-9 (1976), 347-352
- 4) A. Garnar; The Effects of Autogenous Welding on Chloride Pitting Corrosion in Austenitic Stainless Steels, Corrosion, 35-3 (1979), 108-114
- 5) R. D. Pehlke and J. F. Elliot; Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys, Trans. AIME, 218 (1960), 1088-1101
- 6) N. D. Tomashov, G. P. Chernova and O. N. Marcova; Effect of Supplementary Alloying Elements on Pitting Corrosion Susceptibility of 18Cr-14Ni Stainless Steel, Corrosion, 20 (1964), 116t-173t
- 7) 村田, 小川, 青木, 常富; Mo 量と溶接金属の耐孔食性, 溶接学会全国大会講演要録第23集 (1978), 74-75
- 8) J. C. Lambert and J. F. Elliot; The Solubility of Nitrogen in Liquid Fe-Cr-Ni Alloys, Trans. AIME, 218 (1960), 1076-1088
- 9) 安保, 野口, 林, 上田; 耐孔食ステンレス鋼の開発, 防食技術, 23 (1974), 303-309
- 10) K. Osozawa and N. Okato; Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys, USA-Japan Seminar, ed. by R. W. Staehle and H. Okada (1976), NACE 135
- 11) 宇田, 大野; アークおよびレベテーション溶解における溶鉄および溶融鉄合金中への窒素溶解量について, 本誌, 38 (1969), 382-392
- 12) 小林, 桑名, 菊地; 溶接金属の窒素含量におよぼす溶接雰囲気ならびに溶接極性の影響, 本誌, 40 (1971), 221-231
- 13) 小林, 桑名, 木口; 鋼溶接金属の窒素含量におよぼす合金元素の影響, 第1報および第2報, 本誌, 41 (1972), 308-321および415-424
- 14) 宇田, 大野; アーク溶解における窒素溶解量 (溶鉄) におよぼす表面活性成分の影響, 本誌, 41 (1972), 772-780