

Ar熱プラズマ溶解における金属蒸気圧分布

何 国偉*・石井 邦宜^{*2}・佐々木 康^{*2}・柏谷 悅章^{*2}

Spatial Distribution of Metallic Vapor in Ar Thermal Plasma on Melting of Fe and Fe-Mn Alloy
Guo Wei HE, Kuniyoshi ISHII, Yasushi SAKAI and Yoshiaki KASHIWAYA

Synopsis : Metallic vapor pressure distribution in Ar thermal plasma on melting of metal was determined by using the values of total absorption ratio of spectra (β) which were calculated from Ar density and Ar spectral intensity. There is good agreement between the vaporization rate obtained from the distribution of metallic vapor pressure by using Hertz-Knudsen equation and that of measured.

The metallic vapor pressure decreased from molten surface to bulk of Ar plasma. Due to the enhanced vaporization mechanism, the maximum metallic vapor pressure was not at the anode spot, but at outer region of anode spot which has the highest temperature at the molten surface.

Key words : Ar thermal plasma; spectroscopic measurement; law of Boltzmann distribution; Saha's equation; molten metal; vaporization rate; metallic vapor.

1. 緒言

熱プラズマは大容量でクリーンなエネルギー源である。エネルギー密度が高く比較的制御が容易であるという特徴を持ち、金属の加熱、溶解、製精錬をはじめとする様々な高温冶金プロセスに応用され始めている。熱プラズマによる高温冶金プロセスでは、一般的に金属の蒸発が生じる。プラズマに局所的熱平衡が成立し、かつ金属蒸気が均一分布することを仮定した理論計算^{1,2)}によると、金属蒸気がプラズマ中に混入すると、電気伝導率や熱伝導率が大きくなるため、プラズマの形状や電流効率が変化するとされている。しかし、実用的なプラズマでは、混入した金属蒸気は不均一に分布しており、プラズマに与える影響は均一分布する場合とは異なると考えられる。Vervischら³⁾は電極間の距離が短く、プラズマの温度が高いTIG溶接の場合、金属溶融プールの存在はアーク特性に影響を与えないと報告し、これは金属蒸気が溶湯金属表面直上の薄い層に閉じ込められているためであると説明した。一方、前報⁴⁾で述べたように、プラズマ電極間距離が長く、総体的にプラズマ温度が低い場合(タンディッシュ加熱がこれに相当する)、金属蒸気の混入は、Ar熱プラズマの電圧-電流特性および温度特性に影響を与えることが確認されている。この場合プロセスの制御のためには、プラズマガスと金属蒸気の温度の他に、金属蒸気密度およびその空間分布を知る必要がある。

金属溶解用熱プラズマ、溶接アークなど金属蒸気が混入

しやすい系において、金属蒸気密度を検討した例は少ない。Shaw⁵⁾はモノクロマチック写真法によりアーク中のCr蒸気分布を観測し、明るいCr蒸気の発光斑点が溶融金属表面の直上にあることを観察した。また、Dunnら⁶⁾はShawと同じ測定方法を用い、プラズマ電流と金属蒸気の分布範囲の関係を調査した。電流が小さい場合には、金属蒸気が溶融金属表面から電極付近まで分布している。逆に電流が大きい場合は、金属蒸気は溶融金属表面付近にしか観察されないことを報告した。Vervischら³⁾はスペクトル線の絶対強度を測定して、金属蒸気が溶融金属表面に極く近接した領域に集中し、その上の部分では作動ガスArが支配的に存在していることを指摘した。しかし、彼らの研究では、発光した金属粒子密度の相対値しか計測されず、プラズマの電気伝導率および熱伝導率などの計算に必要な粒子密度が求められていない。通常、局所的熱平衡が成立する場合、プラズマの粒子組成はサハの熱電離方程式を解いて求められる⁷⁻⁹⁾。しかし、実用のプラズマでは、混入した金属蒸気の温度はプラズマガスの温度とは異なり、多成分の粒子からなるプラズマでは厳密な意味で局所的熱平衡に達していないものと考えられる⁴⁾。この場合、多成分からなる全ての粒子に、同一の温度を適用することができない。そこで、本研究では、Ar原子スペクトル線の強度測定によって、プラズマ-測光システム全体にわたる総括的なスペクトル線の吸収率を求め、この吸収率を金属系粒子のスペクトル線に適用して、Ar熱プラズマにおける金属粒子の密度を求めた。

平成9年5月28日受付 平成9年7月31日受理 (Received on May 28, 1997; Accepted on July 31, 1997)

* 北海道大学エネルギー先端工学研究センター (Center for Advanced Research of Energy Technology, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

* 2 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

2. 測定原理

プラズマ中の粒子(原子とイオン)から放射されたスペクトル線の強度はボルツマンの式に従うとすれば、電気信号として測定されるスペクトル線の強度 I_{nm} と粒子密度Nの関係は近似的に次式で表される。

$$I_{nm} = N \cdot \frac{A_{nm} \cdot g_n}{Z(T) \cdot \lambda_{nm}} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \cdot \beta \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 A_{nm} は粒子の遷移確率、 g_n は統計的重み、 λ_{nm} は波長、 E_n はn準位のエネルギー、 k_B はボルツマン定数、 $Z(T)$ は温度の関数として表される粒子の内部分配関数である。

β は、スペクトル線のプラズマ中における吸収率、測定光学系の吸収率、および電気信号変換系の倍率の他、発光量の平衡からのずれ、混合化学種の発光強度に対する影響などを含む総括的な係数である。この内、測定光学系の吸収には、光伝送系の吸収(覗き窓の石英ガラス、光ファイバー)、分光光学系の光強度測定に用いた1024チャンネルのシリコンアレイの吸収を含める。測定波長範囲内における測定光学系の吸収率は参照光源を用い各波長範囲に応じて出力値を補正しており、一定と考えられる。また、電気信号変換系の倍率は測定波長およびプラズマ温度によらず一定としている。一方、スペクトル線のプラズマ中における吸収率は、共鳴(誘導)吸収が無視できる場合でも、波長、温度、媒体(プラズマ柱)の厚さ(形状、方向を含む)、光学的な視野角、など様々な因子が関係していると考えられる¹⁰⁾。一方、本研究のような光学的に薄いプラズマではスペクトル線の吸収に及ぼす波長の影響が少ない。また、本研究では、近紫外領域における約100nm波長範囲内のスペクトル線を測定対象とするので、波長による発光スペクトル線の吸収が無視できると考えられる。ここではプラズマが定常状態にあるものとし、これら因子を総合して β で表し、空間点ごとに一定と見なして測定した。すなわち、プラズマガスArの圧力をプラズマ炉内の圧力と等しいと仮定すれば、状態方程式(2)式より、圧力と密度の関係は次式で表される。

$$P_{Ar} = (N_{Ar} + N_{Ar^+}) k_B T_{Ar} \quad \dots \dots \dots (2)$$

一方、Arの電離反応($Ar \rightarrow Ar^+ + e$)が平衡状態にあるとすれば、サハの電離平衡式¹¹⁾が成立つ。

$$\frac{N_{Ar^+} N_e}{N_{Ar}} = \frac{2 Z_{Ar^+}}{Z_{Ar}} \cdot \frac{(2\pi m_e k_B T_{Ar})^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{Ar^+}}{k_B T_{Ar}}\right) \dots \dots \dots (3)$$

T_{Ar} はボルツマンプロットにより測定でき、これと P_{Ar} (=121590Pa)を用いれば各点の N_{Ar} が(2)式、(3)式から決定できる。これを(1)式に代入して β 値を決定することができる。上述のように、同位置での β 値は一定と見なすことができるので、これを金属蒸気原子およびイオンのスペクトル線に適用すれば、金属蒸気原子およびイオンのスペクトル

線強度から(1)式により、それらの密度を決定できる。この際、原子およびイオンの温度は予めボルツマンプロットにより求めた。なお、Arの電離平衡の計算において、①Arの電離平衡が厳密に達せられているかどうかは疑問であり、② N_e には金属原子の解離によって生じた量も加えるべきであるが、金属蒸気密度が低く、且つ、Arの電離度は約1%の低い値を見積られるので、 β 値の誤差は大きくないものと推測される。金属蒸気密度は金属原子密度(N_{Me})と金属イオン密度(N_{Me^+})の和として考えられるので、気体状態方程式を用い、金属蒸気圧 P_{vap} は次式で与えられる。

$$P_{vap} = (N_{Me} + N_{Me^+}) k_B T_{Me} \quad \dots \dots \dots (4)$$

なお、この際各粒子の温度は異なる⁴⁾ので、密度が高い方の粒子温度を用いて評価した。プラズマ中に混入した金属蒸気の量が少ない場合、金属イオンのスペクトル線強度は微弱であり、イオンスペクトル線の観測ができない場合も多い。本研究ではFeイオンのスペクトル線強度は微弱であり、その評価は、Fe原子密度およびFe原子温度を基準として、サハの電離平衡式から仮想的に見積もった。

3. 実験方法

本研究の実験装置は前報⁴⁾と同じである。金属ボタン試料を移行式アークプラズマ炉で溶解し、プラズマから放射するスペクトル線を高分解能マルチチャンネル分光測光装置で測定した。波長500nmでの波長分解能および分光感度はそれぞれ0.05nm、300mA/Wである。波長走査速度は信号の増幅度にもよるが、通常の測定で横30点(12mm)、縦20点(5mm)計600点の測定が5分以内で終了可能であった。これにより、ほぼ同一条件下でプラズマ陽光柱のキャラクタリゼーションを行うことができた。溶解試料は純鉄とFe-Mn合金(初期Mn濃度5 mass%)であり、プラズマ作動ガスとして高純度アルゴン(99.9995%Ar)を用いた。分光測定時の実験条件をTable 1にまとめた。測定したスペクトル線の波長範囲は、Ar I : 340~450nm、Fe I : 430~440nm、Mn I : 470~485nm、Mn II : 340~350nmである。

なお、Fe-Mn合金を溶解する場合、Mnの蒸発が激しく溶解初期にはプラズマが不安定になる。そのため、分光測定は試料を30分間溶解した後、金属の蒸発速度がほぼ一定になった時点を行った(後述Fig. 5 重量減少曲線参照)。その時

Table 1. Melting conditions.

Sample weight:	30g
Plasma gas:	Ar
Gas flow rate:	8000Nm ³ /min
Plasma current:	120A
Plasma voltage:	43~46V
Arc length:	30mm

点で、Fe-Mn合金試料の実際のMn含有量は約3.5mass% Mnである。よって、本研究では、Fe-Mn合金の各測定値は3.5mass%Mnにおける値と解釈される。

4. 実験結果と考察

4・1 総括吸収率 β

総括吸収率 β の計算には逆アーベル変換して求めたArスペクトル線の真強度を用いた。溶湯表面より高さ $Z=0, 2, 4$ mmでの β 値の半径方向分布をFig. 1に示す。プラズマの中心部ではほぼ一定値を示すが、外周部に向かうに従い数桁以上も大きな値に変化する。プラズマ柱の中心部では、①中心の高温部で発生した光が周辺の低温プラズマで吸収される(光路が長い)、②Arプラズマ光を吸収する金属蒸気圧が周辺より高い、③ピンチ力が働くため実際のAr密度は周辺より高い(本研究ではその偏差は小さいと見てプラズマ柱内密度一定として β を計算している)、などの理由により、周辺部より光学的に厚い状態にあると考えられる。しかし、結果は逆であり、これは、周辺部では、発光が平衡からのずれが大きく¹²⁾、発光強度が弱いことを示している。

4・2 β に基づいた金属蒸気粒子の密度計算

4・2・1 金属スペクトル線強度

Fig. 2はスペクトル線強度の半径方向分布を示す。各測定値は逆アーベル変換後の真強度である。純Fe試料の場合、溶湯表面から5 mm以内でFe原子のスペクトル線(Fe I)が観測された。しかし、溶湯表面から3 mm以上離れたところでは、測定強度のS/N比が低く、結果としてFe原子温度の

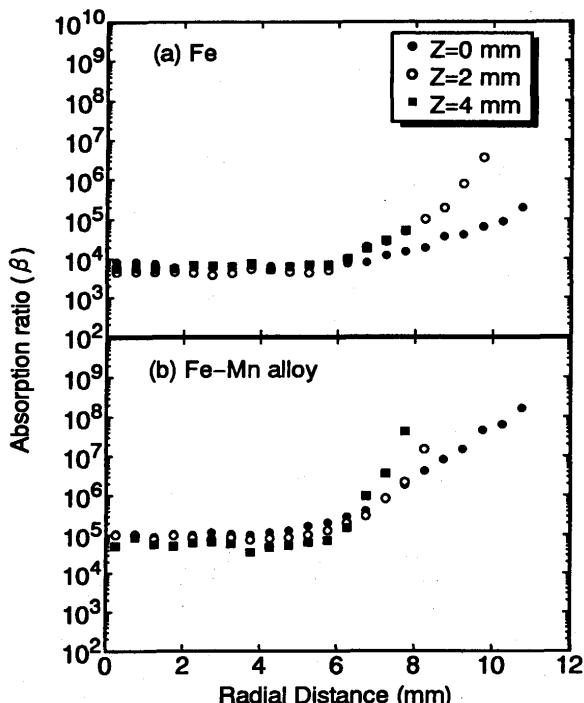


Fig. 1. Radial distributions of absorption ratio in plasma melting of Fe and Fe-Mn alloy.

測定値の精度が低くなるため、Fe蒸気に対する測定は表面から3 mmまでの範囲にとどめた。また、Feイオンのスペクトル線は全く検出できなかった。このことは、Fe蒸気は溶湯表面近傍にしか分布していないことを意味している。

Fe-Mn合金の場合、Mn原子のスペクトル線(Mn I)とイオンのスペクトル線(Mn II)は強く、金属表面から30 mm上方のプラズマトーチ付近でも観測された。Feの蒸気圧はMnより著しく低いため、Fe-Mn合金の主な金属蒸気種はMnである。すなわち、Fe蒸気がプラズマに及ぼす影響はMn蒸気と比べ小さいと考えられるので、Mnのスペクトル線だけを分光測定対象とした。

Ar原子のスペクトル線強度は中心から周辺に向かい次第に減少する¹³⁾。一方、Fig. 2から明らかのように、FeとMnのスペクトル線強度分布は、溶湯表面直上では、中心より約8 mm離れた位置で極大となる分布を示す。このような金

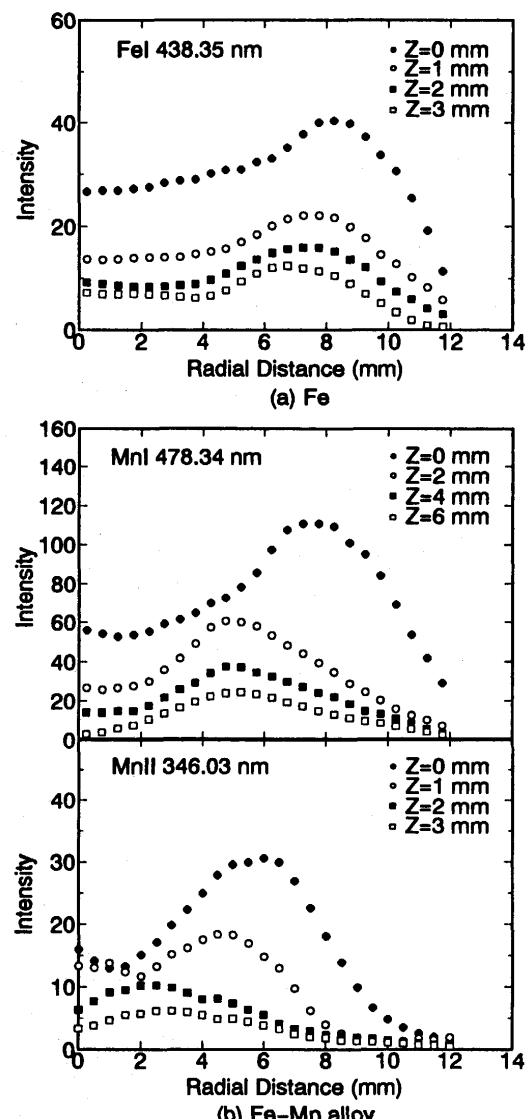


Fig. 2. Radial distributions of Fe and Mn spectrum intensity as a function of height above the molten surface in plasma melting of Fe and Fe-Mn alloy.

属スペクトル線強度の分布は、金属蒸気が溶湯表面上で不均一に分布し、その原因が蒸気の不均一発生にあることを推測させる。

4・2・2 溶湯直上における各種粒子の密度分布と蒸気圧分布

Arスペクトル線強度から求めた総括吸収率 β の値を金属スペクトル線に適用し、溶湯直上の金属原子および金属イオンの密度分布を求めた。その結果をFig. 3に示す。純Feの場合、Fe原子の密度は、溶湯中心直上で $7.4 \times 10^{11} (\text{cm}^{-3})$ であり、半径6mmのところで最大 $3.7 \times 10^{12} (\text{cm}^{-3})$ を示した。なお、Fig. 3(a)の実線はFe原子の温度⁴⁾と密度からサハの電離平衡を仮定して求めたFeイオンの密度である。Fe原子の温度が低いため、Feイオン密度はFe原子密度より約4桁小さい。

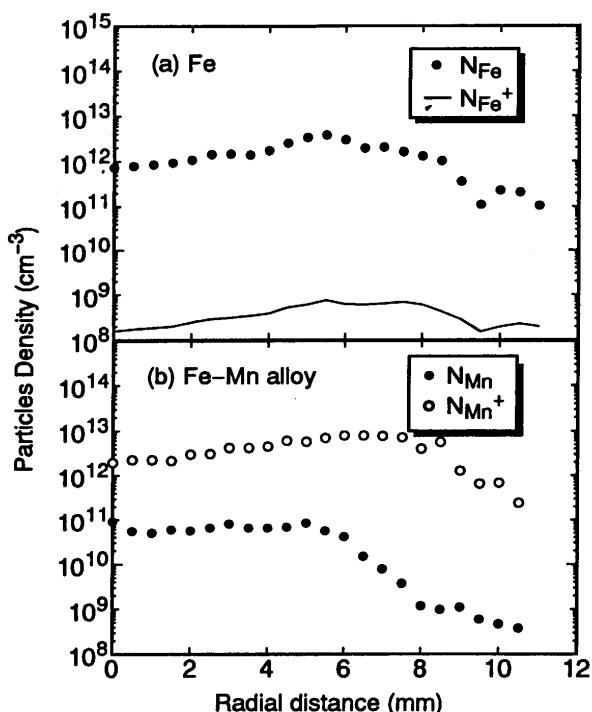


Fig. 3. Radial distributions of Fe, Mn and Mn⁺ density at just above the molten surfaces.

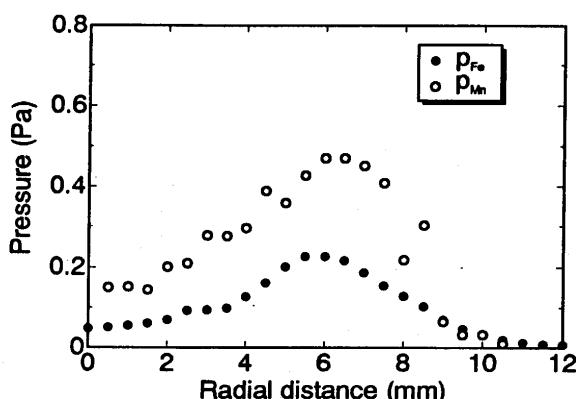


Fig. 4. Radial distributions of Fe and Mn vapor pressure at just above the surface of Fe and Fe-Mn alloy molten.

Fe-Mn合金の場合、Mnイオンの密度はMn原子より高い。すなわち、溶湯中心直上で比較すると、Mn原子密度： $9.1 \times 10^{10} (\text{cm}^{-3})$ 、Mnイオン密度： $2.0 \times 10^{12} (\text{cm}^{-3})$ であり、Mn蒸気の電離度は0.95に達している。最大値を示す位置は、Mn原子で中心から約5mm、Mnイオンで約8mmとなる。これには電離反応に関係して、温度の分布が影響しているものと考えられる。

密度分布から、(4)式に従って求めた金属元素の蒸気圧をFig. 4に示した。Fe蒸気圧はFe原子の分圧で、Mn蒸気圧はMnイオンの分圧ではほぼ近似できる。なお、Mnの蒸気圧はFeと同様、中心から6mmの位置で最大蒸気圧を示している。

4・2・3 蒸発速度からの金属蒸気圧絶対値の検証

前項までの手法で求めたプラズマ中金属種の密度が妥当であるかどうか直接検証する方法は無いようと思われる。ここでは間接的ながら溶湯蒸発速度と比較して検討した。

液体や固体表面からの蒸発フラックスは境界層内の蒸発粒子の気相中密度と表面に垂直方向の粒子速度の積で与えられる(Hertz-Knudsen equation)。

$$j = \alpha P (M/2\pi RT)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 j は蒸発フラックス [$\text{g}/\text{s} \cdot \text{m}^2$]、 P は凝縮相と接する気相中の蒸気圧 [Pa]、 M は金属蒸気の分子量 [g/mol]、 T は凝縮相と接している気相の温度 [K]、 R はガス定数 [$\text{J}/\text{mol}/\text{K}$]、 α は蒸発係数 [−] である。(5)式では、凝縮相表面に向かう逆方向の流れも考慮すべきであるが、溶湯表面境界層の外側では、約100m/sに達するプラズマ気流が流れている¹⁴⁾と考えられ、表面から発生した金属蒸気が常に周辺へ運び出され、蒸発した金属はボタン表面へ戻ることがほとんどないものとする。ここでは α は1とした。

溶湯からの蒸発フラックスは、温度や浴内対流の分布に従って表面各部で異なり、その結果として溶湯表面に蒸気圧分布Fig. 4が形成されると考える。いま、溶湯表面を上から見て円(直径 $2r_0 = 24 \sim 25 \text{ mm}$)で近似し、蒸気圧と温度の平均値をそれぞれ P_m 、 T_m とすれば、溶湯全表面からの蒸発速度 J [g/s] は、

$$J = \alpha P_m (M/2\pi R T_m)^{1/2} \pi r_0^2 \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$P_m = \frac{\int r P(r) dr}{\int r dr}, \quad T_m = \frac{\int r T(r) dr}{\int r dr} \quad \dots \dots \dots (7)$$

実際には、溶湯表面を半径2mm毎の同心円(面積 S [m^2])に分割し、各同心円上の蒸発速度の和として J を計算した。

$$J = \alpha (M/2\pi R)^{1/2} \sum P_n S_n / T_n^{1/2} \quad \dots \dots \dots (8)$$

ここで、添え字 n は溶湯中心から n 番目の同心円を表す。計算表をTable 2に示す。なお、温度分布として、純FeではFe原子温度を、Fe-Mn合金ではMnイオン温度を用いた。

実際のプラズマ溶解中の重量減少と溶解時間の関係を示したのがFig. 5である。純Feの場合、重量の減少速度は約 1.17×10^{-5} g/sとほぼ一定である。一方、Fe-Mn合金の場合、溶解初期の重量減少が大きく、分光測定を行った30分以降50分までの平均重量減少速度は約 8.67×10^{-5} g/sである。これら実測の蒸発速度はTable 2の計算値と同じ程度の大きさと見なすことが出来る。すなわち、本実験の精度を考慮すれば分光学的に求めた蒸発金属の蒸気圧はほぼ妥当なものと考えられる。

なお、溶湯表面中心の温度をプラズマ消灯直後に二色温度計で測定したところ2200Kであった。この温度と平衡する金属蒸気圧は先の測定値より大きく一致しない。凝縮相一プラズマ境界に大きな温度差と電界差が生じていることと合わせ、今後の重要な課題である。

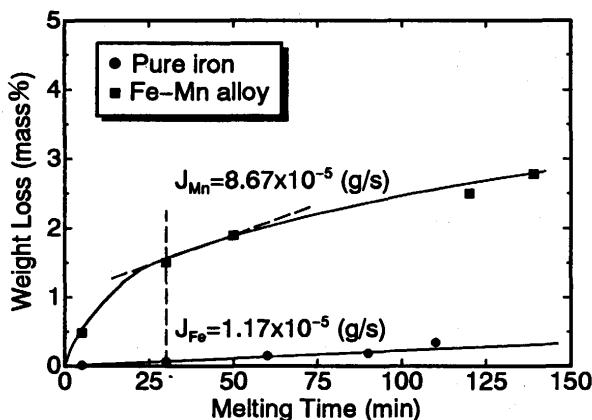


Fig. 5. Relationship between weight loss and melting time in Ar plasma melting of Fe and Fe-Mn alloy.

4・3 金属蒸気圧の空間分布

溶湯表面上方にわたる金属蒸気圧の空間分布を等蒸気圧線としてFig. 6に示す。表面から離れるに従い蒸気圧は減少する。純Feの場合に比較して、Fe-Mn合金は2~3倍大きい金属蒸気圧をもつ。図には示していないが、Fe-Mnの場合、Mn蒸気はプラズマ電極間の全域に拡がっており、溶湯表面から30mm離れたプラズマトーチの先端付近でも約0.02

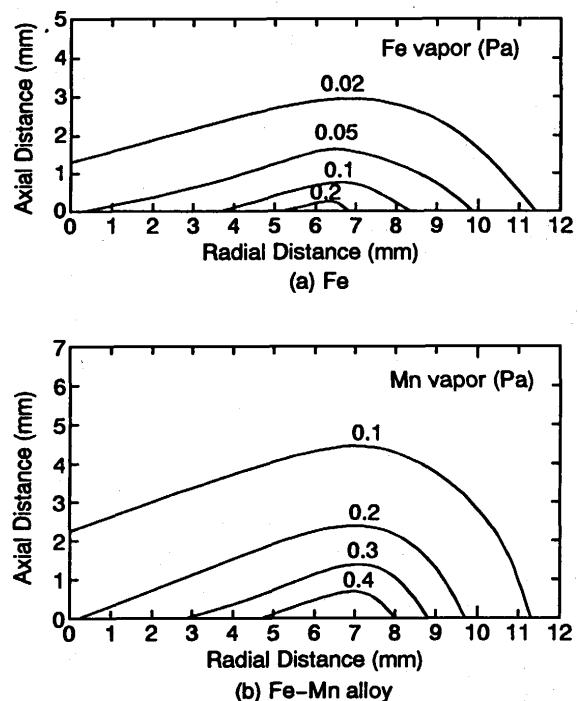


Fig. 6. Distributions of metallic vapor pressure in plasma melting of Fe and Fe-Mn alloy.

Table 2. Vaporization rates calculated from distribution of vapor pressure.

(1) Fe

r(mm)	0~2	2~4	4~6	6~8	8~10	10~12	
S($\times 10^{-6} \text{ m}^2$)	12.6	37.7	62.8	87.9	113.0	138.2	
T _{Fe} (K)	4740	4660	4510	4330	4080	3940	
P($\times 10^{-2} \text{ Pa}$)	5.75	9.68	18.86	13.72	7.60	1.66	
J _n (g/s)	3.42×10^{-7}	1.74×10^{-6}	5.75×10^{-6}	5.98×10^{-6}	4.39×10^{-6}	1.19×10^{-6}	$\Sigma J_n = 1.94 \times 10^{-5} (\text{cal.})$
J _s (g/s)							$\Sigma J_s = 1.17 \times 10^{-5} (\text{obs.})$

(2) Fe-Mn alloy

r(mm)	0~2	2~4	4~6	6~8	8~10	10~12	
S($\times 10^{-6} \text{ m}^2$)	12.6	37.7	62.8	87.9	113.0	138.2	
T _{Mn} (K)	4670	4660	4450	4200	3760	3300	
P($\times 10^{-2} \text{ Pa}$)	15.57	25.22	38.83	40.36	13.07	2.19	
J _n (g/s)	9.33×10^{-6}	4.54×10^{-5}	1.19×10^{-4}	1.79×10^{-5}	7.86×10^{-6}	1.72×10^{-6}	$\Sigma J_n = 4.48 \times 10^{-5} (\text{cal.})$
J _s (g/s)							$\Sigma J_s = 8.67 \times 10^{-5} (\text{obs.})$

cal.: calculated from distribution of vapor pressure

obs.: measurement value

Paと高い値を示した。

金属蒸気圧が最も高いのは、溶湯表面直上で中心から約6mm離れたところである。この部分の溶湯温度はボタン中央部より低いにもかかわらず、FeとMnの蒸気圧はそれぞれ0.23, 0.47Paに達し、ボタン中央部の約3倍の値となっている。ボタン中央の火点ではプラズマ炎が直接溶湯と接触するため、周辺部に比べて溶湯温度は最も高い。金属蒸発量が溶湯表面温度に比例するとすれば、蒸気圧の最大値はボタン中央部になるはずであるが³事実はそうではない。このことは、火点以外の周辺部で蒸発速度が最大となる何か特異な蒸発機構が存在していることを示唆している。この現象は、火点でArが一旦溶湯に溶解し、対流によって運ばれ、より低温の周辺部で再放出される際、Arの脱離エネルギーを得て、溶湯が強制的に蒸発するために生ずると思われる。この強制蒸発現象は、作動ガスArにH₂を少量添加したときより顕著に現れることが報告されている¹⁵⁾。

5. 結論

Ar熱プラズマで金属試料を溶解したときの金属蒸気圧分布を分光測定法により求めた。得られた結果は以下のようにまとめられる。

(1) Ar原子の密度とAr原子のスペクトル線強度から求めた総括吸収率(β)は金属蒸気密度(金属蒸気圧)の決定に適用できる。

(2) 測定された金属蒸気圧は、液体の蒸発速度を表すHertz-Knudsen式から予測される値とほぼ一致した。

(3) 溶湯表面で測定された蒸気圧は、溶湯表面温度から計算される平衡蒸気圧にくらべ著しく低い。また、Fe-Mn合金にくらべ、純Fe溶解の金属蒸気圧は1/2~1/3程度と低い。

(4) 溶湯表面の金属蒸気圧の最大値は火点から離れたところにある。この点での溶湯温度は中央部にくらべ低いので、金属蒸気の発生において、強制蒸発機構が作用しているものと推測された。

文 献

- 1) G.J.Dunn and T.W.Eagar : Metall. Trans. A, **17A** (1986), 1865.
- 2) 天川正士, 足立和郎, 渋谷正豊, 稲葉次紀 : 電気学会論文誌A, **113** (1993), 321.
- 3) P.Vervisch, B.Cheron and J.F.Lhuissier : J.Phys.D, Appl. Phys., **23** (1990), 1058.
- 4) 何国偉, 石井邦宜, 佐々木康, 柏谷悦章, 高橋平七郎 : 鉄と鋼, **82** (1996), 959.
- 5) C.B.Shaw, Jr. : Weld. J., **54** (1975), 33s.
- 6) G.J.Dunn, C.D.Allemand and T.W.Eagar : Metall. Trans. A, **17A** (1986), 1851.
- 7) 宮地巖, 鬼頭幸生, 岡田勝男 : 電気学会雑誌, **87** (1967), 1227.
- 8) 安藤弘平, 長谷川光雄 : 溶接アーク現象, 産報出版社, 東京, (1973), 20.
- 9) 小川洋司, 溶接学会全国大会講演概要, **50** (1992), 156.
- 10) M.I.Boulos, P.Fauchais, and E.Pfender : Thermal Plasmas Vol.1, Plenum Press, New York, (1994), 325.
- 11) M.N.Saha : Philos. Mag., **40** (1920), 472.
- 12) T.G.Owano, M.H.Gordon and H.Kruger : Phys. Fluids **B2** (1990), 3184.
- 13) 何国偉, 石井邦宜, 柏谷悦章, 粥川尚之 : 鉄と鋼, **82** (1996), 279.
- 14) 西口公之, 松山欽一 : 溶接学会論文集, **11** (1993), 353.
- 15) M.Uda : J.Jpn. Inst. Met., **48** (1983), 412.