

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06818

研究課題名(和文)水中レーザー溶接における水素生成機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of hydrogen generation mechanism in underwater laser welding

研究代表者

川人 洋介(KAWAHITO, Yosuke)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(超先鋭技術開発プログラム)・プログラム長

研究者番号：70379105

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水素は、エネルギー供給源の多様化や環境負荷低減に資するエネルギー源で、水素生成は、人工光合成や燃料電池における重要な研究課題である。一方、溶接における水素は、鋼材の水素脆化や溶接部の水素割れを招く原因となる。我々は、水中レーザー溶接時に水素が生成されることを新たに発見した。本研究では、実験的・理論的に水中レーザー溶接時の水素生成機構を解明し、水素ガス生成に適正な元素と最適なプロセスの探求を通じて“水中で金属が溶融すると、どうして水素が生成するのか”を明らかにした。さらに、レーザー溶接というエネルギー消費と水素生成というエネルギー創生との両立ができるのかも検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素生成は今後の社会に必要とされる人工光合成や燃料電池等の分野で重要な研究課題である。一方、学術的な溶接分野における水素は、鋼材の水素脆化や溶接部の水素割れの原因となる元素で、水素の金属挙動や冶金的な影響等について継続的な基礎研究がなされている課題でもある。本研究結果は、新たに発見した水中レーザー溶接時の水素生成機構を解明し、水素生成に適正な元素と最適なプロセスの探求を通じて“水中で金属が溶融すると、どうして水素が生成するのか”を明らかにし、それと同時にレーザー溶接(エネルギー消費)と水素生成(エネルギー創生)との両立ができるのかも明らかにすることで、学術的・社会的に貢献する基礎研究成果である。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen is an energy source that contributes to energy diversification in supply sources and reduction of environmental load. Hydrogen generation is one of the important research issues in artificial photosynthesis and fuel cells. In welding case, hydrogen causes hydrogen embrittlement of steels and hydrogen cracking of the weld metals. We have newly discovered that some amount of hydrogen was made during underwater laser welding. In this study, we experimentally and theoretically elucidated the hydrogen generation mechanism during underwater laser welding through the appropriate element and optimum process for the hydrogen gas generation. We solved the issue, "Why hydrogen is generated in water when metal is melted?". Furthermore, it was verified whether the energy consumption of laser welding and the energy generation of hydrogen generation can be achieved at the same time.

研究分野：溶接・接合

キーワード：溶接 レーザ 水中 水素 水素生成メカニズム キーホール 金属蒸気 チタン

1. 研究開始当初の背景

水素は、エネルギー供給源の多様化や環境負荷低減に資する将来的なエネルギー源で、単体で自然界に大量に存在せず、未だ水素生成は、人工光合成や燃料電池の分野で重要な研究課題である。一方、溶接における水素は、鋼材の水素脆化や溶接部の水素割れの原因となる元素で、水素の金属挙動や冶金的な影響等について継続的な基礎研究がなされている課題である。

レーザ溶接では、レーザの特徴である高エネルギー密度の為、レーザ照射部の金属が熔融・蒸発し、金属蒸気の反力によって、熔融池に深い穴（キーホール）が形成される。キーホールでは 6000 K（金属蒸気の分光結果から算出された電子温度）に達する高温の金属蒸気が噴出し、その周辺には熱伝導の 100 倍程度の熱伝達を行う高速溶融金属高速流（湯流れ）が発生していることが明らかにされている（図 1 参照）。

キーホールとその周辺は、エンジン（キーホール）を冷やすラジエータ（湯流れ）のように、太陽の表面温度(6000 K)にまで達する熱エネルギーを強制的に奪うエネルギー輸送が成り立っている。この熱輸送により局所高温状態が維持でき、レーザ溶接が可能となる。また、熱輸送が上手くいかないと溶接欠陥が発生することが知られている。

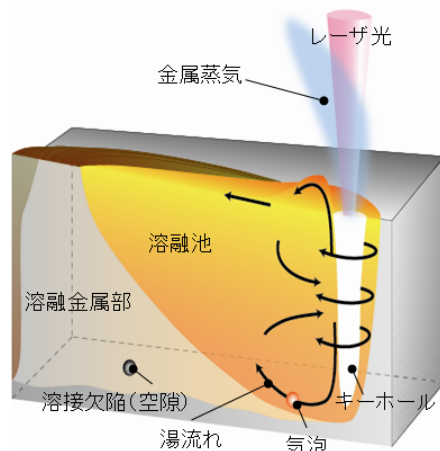


図 1：レーザ溶接時のキーホール現象

現在、我々は、海洋資源の探索・開発を目的とした海洋構造物に対応できる水中レーザ溶接技術の開発を実施している。研究過程において、板厚 6 mm ステンレス鋼 SUS304 の水中レーザ溶接時に、図 2 に示すようにレーザ照射側の反対面にガスが連続的に生成した。生成したガスをガスクロマトグラフィーにて成分分析した結果、体積比で約 52% の水素ガスであることが確認された。これはこれまでに知られていない水素生成現象である。水中レーザ溶接時のキーホール現象が創り出す新しい水素生成機構が考えられ、検証が必要である。

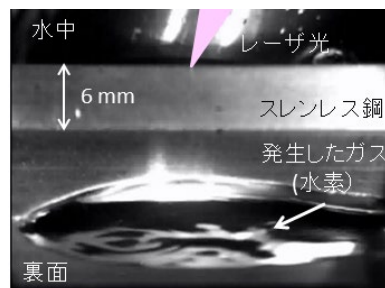


図 2：水中レーザ溶接時の水素生成

2. 研究の目的

我々は、水中レーザ溶接時に水素が生成されることを新たに発見した。本研究では、実験的・理論的に水中レーザ溶接時の水素生成機構を解明し、水素ガス生成に適正な元素と最適なプロセスの探求を通じて“水中で金属が熔融すると、どうして水素が生成するのか”を明らかにする。本研究は、水素の新しい生成方法の基礎研究とともに、レーザ溶接というエネルギー消費と水素生成というエネルギー創生との両立ができるのかを明らかにするものである。

3. 研究の方法

(1) 実験的アプローチ

供試材としてチタン、ステンレス鋼、カーボン、アルミニウム等の様々な材料を使用した。使用したレーザは、kW クラスのファイバーレーザ（波長：1070 nm）やディスクレーザ（波長：1030 nm）の高出力・高輝度レーザである。レーザ光はファイバー伝送によって、純水中に設置された 500 mL の気泡計量器容量を有するレーザ加工ヘッドに導光され、焦点位置でスポット径 200 μm にまで集光される。溶接速度とレーザ出力に関して、数 m/min と数 kW の様々な領域で、最適な水素生成条件を調べた。なお、シールドガスはアルゴンもしくは窒素を使用した。

(2) 理論的アプローチ

第一原理電子状態計算ソフトウェア PHASE/0 を用いてチタン 4 原子が孤立し水中に分散している場合およびチタン 4 原子が集合状態（クラスター）している場合における水素生成のシミュレーションを行った。なお、単位格子は水 64 分子、チタン 4 原子で構成され、周期境界条件を適用し、格子定数は 3 方向ともに 12.5 \AA とし、図 3 のような初期配置とした。計算においては、水分子の温度を 300 K、チタン原子の温度を 5000 K に設定し、分子動力学シミュレーションの時間刻みは 0.5 fs とした。計算実行には、大規模第一原理分子動力学計算に適した計算機環境である「地球シミュレータ」（海洋研究開発機構所有）を使用した。

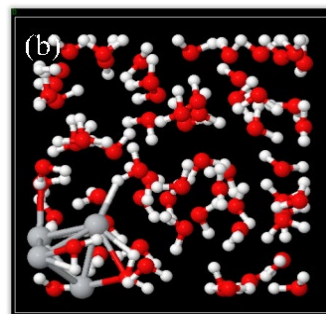


図 3：Ti クラスターの初期配置

4. 研究成果

(1) 実験的アプローチ

得られた実験結果の一例を示す。実験条件は 1 kW、2 kW、4 kW で、溶接速度は 2 m/min、シールドガスはアルゴンである。なお、溶接時に得られた気体は、ガスクロマトグラフと熱伝導度検出器 (TCD) を使用し、ガス (水素・アルゴン・酸素・窒素・一酸化炭素・メタン) の濃度分析を行った。分析条件は、1/16" のパックドカラム (5A Mole Sieve 80/100 mesh, 2m, 1.00 mm i.d.) を用い、カラムはドライアイス-エタノールスラッシュ (-78°C ISO) に浸して、水素・アルゴン・酸素を分離した。すべてのガスは一度に分析すると、分離精度・溶出時間のバランスが悪くなるので、分析を二回に分け、窒素・一酸化炭素・メタンの分析については、オープン温度を 40°C ISO に設定し、実施した。

実験時の水素生成の様子および投入したレーザ出力と発生した水素生成量の関係を図 4 および図 5 にそれぞれに示す。発生した水素生成量はレーザ出力の 2 乗に比例し、同等の電力量を投入した電気分解に比べ 1 桁生成量が小さい値であることが判明した。試算では出力約 50 kW 級のレーザを用いれば、電気分解と同等の水素生成量が期待できる。なお、レーザ溶接は、先に述べたが、キーホール現象と太陽の表面温度 (6000 K) にまで達する熱エネルギーを強制的に奪うエネルギー輸送が成り立っており、50 kW 以上超高出力でも、これまで知られているようなキーホール現象とエネルギー輸送が再現されるか明らかにされていない。そこで検討を行い、超高出力の場合でも再現されることを確認した。その研究結果の一部は本研究の成果として Optics Letters, 43-19, 4667-4670(2018) にて公開している。

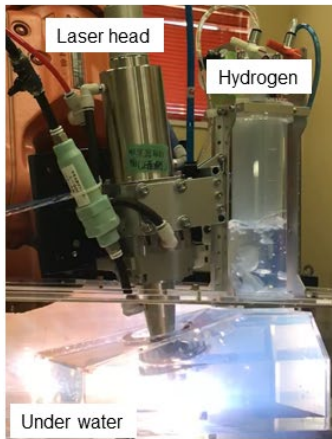


図 4 : 実験時の水素生成の様子

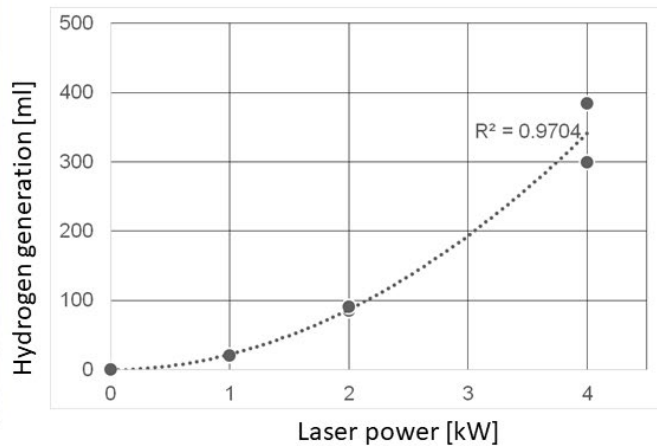


図 5 : 投入したレーザ出力と発生した水素生成量の関係

補足実験) 熱エネルギーを強制的に奪うエネルギー輸送について検証

特別に設計された実験システムを用いて、本来金属内部の現象 (キーホールのダイナミクスと溶融プール内の流れ) に対して、高速カメラ観察および温度の分光分析を行った。実験結果から、溶融金属温度はキーホール周辺では 2000 K から 2500 K の高温でそれ以外の領域ではステンレス鋼の融点程度の 1700 K になっており、キーホールから溶融池後方に向けて熱および物質移動機構が存在することが明らかになった (図 6 参照)。なお、本研究成果は、Optics Express, 26-5, 6392-6399(2018) に掲載された。

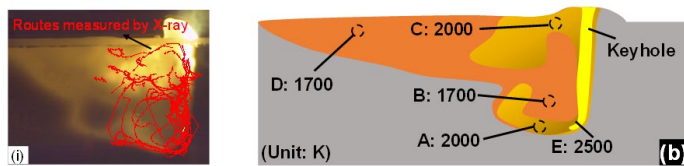


図 6 : キーホールのダイナミクスと溶融プール内の流れ

(2) 理論的アプローチ

数値計算の結果、高温の金属蒸気は 5 ps 程度の非常に短い時間で、チタン 4 原子孤立の場合は 5 個、クラスタの場合は 3 個の水素分子の生成が確認できた。第一原理計算による本数値計算結果は、実際にレーザ溶接時に発生する高温の金属蒸気が水との反応で水素生成が十分に起こりえることを示唆するものである。

以上の実験的・理論的な結果から、“水中で金属が溶融すると、どうして水素が生成するのか”の問いに対しては、溶融金属よりも高温の金属蒸気が水と反応して水素生成が生成すると考えられる。また、水素の新しい生成方法の基礎研究として、“レーザ溶接というエネルギー消費と水素生成というエネルギー創生との両立ができるのか”という問いに関しては、本研究結果に基づくと、50 kW 出力を超える超高出力レーザを使用することで、水中溶接と同時に、電気分解を超える新しい水素生成プロセスも可能であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Y. Kawahito, H. Wang, S. Katayama, D. Sumimori	4. 巻 43
2. 論文標題 Ultra high power (100 kW) fiber laser welding of steel	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Optics Letters	6. 最初と最後の頁 4667 ~ 4670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1364/OL.43.004667	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hongze Wang, Motoki Nakanishi, and Yosuke Kawahito	4. 巻 26
2. 論文標題 Dynamic balance of heat and mass in high power density laser welding	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 6392 ~ 6399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-26-5-6392	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	川上 博士 (KAWAKAMI Hiroshi) (00252338)	三重大学・工学研究科・准教授 (14101)	
研究分担者	西本 浩司 (NISHIMOTO Koji) (40501169)	阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・准教授 (56101)	

