まわ エンジニア!

CO₂ cooling 工法の紹介*

村 上 亨**

Introducing of CO₂ Cooling Processing*

by MURAKAMI Toru**

キーワード 液体 CO₂, ドライスノー, 冷媒, 急冷, 変形防止, 応力除去, 微細組織

1. はじめに

溶接中に加熱部の冷却を行うことは変形防止や応力除去に一定の効果があることは今から 50 年以上前に発見されている既知の現象であり、技術としての新規性は存在しない。しかしながら過去の事例では比較的容易に入手できる「水（溶射ではエア）」を冷媒として選択しているケースが大半であり、CO₂ の採用は比較的最近の事例と言える。社)日本溶接協会がウェブ上で公開している「溶接技術センター」の Q & A において「水冷溶接」の事例が複数紹介されていることが¹⁾「水」と溶接部冷却のこれまでの関係を最も雄弁に語っていると思われる。本編で紹介する「CO₂ cooling」工法は冷媒として「水」の数倍の冷却能力を秘める「固体の CO₂（ドライスノー）」を溶接や溶射プロセスに限定的に撒布することで、必要かつ十分な冷却を行うといった技術である。CO₂ には良好な冷媒としての性質以外にも、溶接や溶射の品質や生産性に貢献するユニークな物性が複数備わっており、CO₂ の適用可能分野や用途は思いのほか広いのではないかと理解している。

2. エア・リキードの CO₂ cooling 工法

溶接や溶射用の CO₂ cooling 工法は世界中に複数の技術パッケージが存在するが、CO₂ というガスがその物性ゆえにハンドリングが容易でない関係で、すべて工業ガスメーカーのエンジニアリングのもとに商品化されている。筆者が所属する日本エア・リキード(株)においても当

初はフランスのエア・リキードと英国の BOC との合併（ジャパン・エア・ガシズ株式会社）からスタートした背景もあり、当初は TWI とのコラボレーションということで一歩先んじていた旧 BOC（現在の Linde-BOC）のシステムを導入することで CO₂ Cooling 工法の技術導入を果たした。その後ジャパン・エア・ガシズが現在の日本エア・リキード(株)（つまりフランスのエア・リキードの 100% 子会社）に改変されていく前後にエア・リキードの CO₂ Cooling に関する開発が大きく進捗したため、現在ではエア・リキードのシステムに取り扱いを一本化した経緯がある。エア・リキードには既にノズル、配管・弁類、コントローラーが一体になったプレハブの CO₂ Cooling ユニットが存在しているが、日本ではノズル単体の評価を先行して実施し、プロセスに対する有効性を確認している次第である。

3. CO₂ の物性

CO₂ Cooling 工法の報告に移る前に CO₂ の物性について簡単に述べたい。

3.1 毒性

CO₂ は環境中にもごくありふれた物質であり、一般工業製品として大量に取引されていることもあり一見有害性が問題になるものには思えないが、高濃度の CO₂ は人体に有害である。加えてガス本来の物性がいかなる状況においても無色・無臭であるのでその存在ないしは濃縮による危険度の察知が困難である。高濃度の CO₂ には麻酔性があり、人が作業するにあたっては長期安全限界値 (TLV-TWA)*として 0.5% という上限値が設定されている。

*米国産業衛生専門官会議 (ACGIH) が規定する時間加重平均許容濃度：成人が 1 日 8 時間、1 週間 40 時

*原稿受付 平成 20 年 12 月 15 日

** 日本エア・リキード(株) AIR LIQUIDE Japan Ltd.

間に影響なく作業に従事できる暴露限界値とされている。

3.2 人に対する CO_2 の濃度別被爆の影響

CO_2 の人に対する影響を被爆の程度に応じて解説する。

- I 1 - 1.5% : 数時間の被爆によって軽い代謝系の異常を引き起こす。ただしその症状は個人差が大きく一定ではない。
- II > 3% : 短時間の被爆であっても人に対する麻酔性を示し、呼吸を荒くさせ、脈拍を上昇させる。さらに聴力を低下させ、頭痛を引き起こす。
- III 4 - 5% : CO_2 濃度がこのレベルにあると明らかな呼吸困難症状をきたし、深刻な呼吸困難と著しい脈拍増加が見られる。30分以上の被爆は深刻な中毒症状を招く。

3.3 熱力学的な特性

CO_2 は常温で固体、液体、気体の三態を行き来することができる物質である。大気圧下であれば CO_2 は通常固体あるいは気体の状態に在り、液体として存在する場合の成立条件は圧力と温度の相互作用（たとえば 三重点が -56.6°C 、 0.52MPa ）に依存することになる。つまり CO_2 は圧縮と減圧、冷却と加熱で容易に相変化を起こす。 CO_2 cooling 工法で用いられる冷媒はドライスノーであり、これは低温または圧縮の状態で容器中に蓄えられている過冷却で液体の CO_2 のソースを一気に減圧（大気に解放）することで得られる。

4. CO_2 cooling ユニットの概要

CO_2 を冷媒として使用することを可能ならしめるために「ドライスノー供給システム」とでも表現すべき専用

図1 CO_2 cooling システムの概要

写真1 ユニットの外形

ユニットの設計がすでになされている。下のフロー図を用いてエア・リキードの CO_2 cooling ユニットの概要について簡単な解説を実施する。

- ・本システムは -78°C の固体の CO_2 （ドライスノー）を冷媒として使用するシステムである。
- ・ドライスノーには水の数倍の熱容量が存在する。
- ・ユニットはノズル、配管・弁類、コントローラーの3要素で構成されている。
- ・本ユニットを用いた実験は目視により、結果がその都度オンタイムで確認できる利点がある。

4.1 ノズル

CO_2 が冷媒として好適であることは事実であるが、この CO_2 の冷媒としてのポテンシャルを損なわず、安全な運転を確保するためには適切なノズルの設計が必要である。エア・リキードが設計したノズルは CO_2 からの冷熱に起因する氷の付着を防止するためにノズルを二重壁の断熱構造としており、加えて内層と外層の間に N_2 を通過させる構造になっている。過冷却の状態にある液体の CO_2 は大気に解放された時点で減圧され、固体のドライスノーとガスに分離（最も理想的な固体・ガス体の比率は最大 40 対 60 程度である）するのであるが、この分離はノズル末端から離れた場所で起きるので CO_2 の相変化によってノズルから奪われる熱量は大きくない。それでも運転が長時間に及べば冷熱がノズル周辺に蓄積することは避けられず、二重壁の断熱構造を採用することでノズル周辺への氷の付着が抑止され、ノズルの閉塞や乱流によってドライスノーの供給が妨げられることを回避できる。

エア・リキードはラウンドノズル（先端の穴が丸いもの）とフラットノズル（先端の穴が平たいもの）の2種

図2 CO_2 cooling 用ノズルの構造

図3 CO_2 cooling 用ノズル本体の構造

写真2 ノズルの形状

類の異なった形状のノズルを準備しており、冷却ゾーンの形状、冷却の程度、用途等に従って異なったノズルの選定を行っている。

4.2 配管・弁類

配管・弁類は組み付け・脱着が容易なものでありながら2MPaを超えるCO₂の常用圧力に耐え、かつ系内でリークを生じさせない金属製のフレキシブルホースを採用している。また圧力区分ごとに予期せぬ圧力上昇が起きた場合には、系統の安全を担保する目的で内部の圧力を放出する安全機構を配置している。バルブアセンブリーはコントローラーからの遠隔操作によって電磁弁の開閉を実施する。またノズル近傍にはCO₂の濃度計が設置されており、作業者の周辺でCO₂の濃度が一定基準以上に上昇した場合は4.3項にある危険回避措置が講じられるように設計されている。

4.3 コントローラー

第3項の「CO₂の物性」で述べたとおりCO₂の毒性には十分な注意が払われる必要がある。コントローラーにはCO₂濃度の検知警報器が設置されており①CO₂濃度が規定値を超えれば警報を出力し、作業者に対しCO₂が滞留していることの周知を行い②しきい値を超えれば、事情の如何を問わずCO₂の供給を緊急停止させたうえでユニットの運転を強制終了させる2段階の危険回避措置がプログラムされている。

5. 溶射への適応

溶射は熱加工であり、ほとんどの溶射は加熱抜きでは工法自体が成立しない。溶射の場合は加熱されたコーティング材料が細かな液滴や粒子になっている関係でプロセス中に外部から持ち込まれる熱量は溶接や切断等と比較すれば圧倒的に小さいが、加熱に起因する弊害は依然存在しており、残留応力はゼロにならない。

溶射においてドライスノーを冷媒として選択した場合の具体的なメリットは以下の4点に集約される。

- ① 膜質を向上（膜の均質化、酸化の低減）させる
- ② 熱に弱い基材の選択を可能にする
- ③ 成膜欠陥を抑制する
- ④ 処理時間を短縮することで生産性を向上させる

ただし上記のメリットはいくぶん選択的であり、材料別に現われるか、現象が事例ごとにいくぶん異なった形で出現することが報告されている。エア・リキードには

表1 NiCrBSi プラズマ溶射における成膜効率

表2 溶射におけるCO₂ Coolingの効果

	効率	膜質	ポロシティー	欠陥	耐剥離性
セラミックス	✓	✓			✓
金属		✓	✓	✓	✓
サーメット			✓		✓

過去の実験に基づいて観察できた知見がノウハウとして蓄積されており、その一部を下に紹介する²⁾。

5.1 アルミナ系 APS**

アルミナ系をAPSで被膜させた場合ドライスノーで冷却すれば、パウダー供給量の増加と気孔率の低下（それに伴う成膜硬度の上昇）が同時に図れる。

**Atmospheric Plasma Spraying 大気圧プラズマ溶射

5.2 タングステンカーバイド HVOF***

タングステンカーバイドの例では従来工法に比べて膜厚を大幅に上げてクラックの発生が抑制できる。また同時にパウダー供給量の増加が図れる。この事例に関してはφ0.6mmのノズルを使用し、パウダー供給量を50 g/minに設定した時に最良の結果が得られた。

***High Velocity Oxygen Frame 高速フレイム溶射

5.3 NiCrBSi プラズマ溶射

ドライスノーによる冷却は成膜効率（膜として定着した総量をパウダー投入量で除した値）をいくぶん低下させるものの膜の硬度の上昇に貢献し、ポロシティーや欠陥の発生が抑制される。この事例ではパウダー投入量が85g/minの時に成膜効率が最大になった。

冷却の効果については下の総括表にまとめてあり、セラミック系よりもメタル系のものに対してより冷却の効果が顕著である。なお2007年末までのエア・リキードの欧州におけるCO₂ coolingの溶射への適応例は顧客数にして6件程度である。

6. 溶接への適応

エア・リキードにおいては溶接への適応事例がいまだ存在しないので、これについては旧BOCが発表したものを紹介する。写真4は某農機具メーカー（英国）での実施例に関してのもので、適応対象物はマフラー周辺の

クーリングなし、楕円形に歪んでいる

型に差しこんだところ

CO₂ cooling あり

写真3 溶接への適応

配管、材料はフェライト系のステンレスであり、溶接の直後に溶接部にドライスノーを吹き付けて変形防止を実施した。その他に、写真は持ち合わせていないがエアバス用の航空機のパネルに関して CO₂ cooling が適用されていることも BOC から発表されている³⁾。

日本において CO₂ cooling ユニットの実機が存在し、かつ良好に運転できる状態で維持されている場所は大阪大学接合研究所の他に無く、大阪大学ではこれまでに CO₂ を冷媒として用いた冷熱が FSW における溶接部の組織改善やツールの耐久性の向上に貢献したことについての発表が複数なされている^{4, 5)}。

7. CO₂ 排出とエコロジー

CO₂ cooling は原体の CO₂ を冷媒として使用するプロセスであるので、この用途で用いられた CO₂ は全量大気中に排出される。このことをとらえて CO₂ cooling は地球の環境にとってネガティブであるとする指摘にしばしば

出会うのであるが、これは誤解であると考えられる。なぜなら CO₂ を製造することは、それがなければ大気中に排出されるべきであった CO₂ を回収することで成立しており、排出される CO₂ の総量を増やすことにはつながらないからである。

8. おわりに

以上 CO₂ cooling 工法の概要と海外を中心とした実績について簡単に報告した。現在、日本エア・リキード(株)において準備できるものは評価用としての数種類のノズルだけであって、プレハブの実機ユニットは未だ存在しない。現在は数種類のノズルに関して単体での評価を実施中しているだけであり、これまでに冷却効果はノズルの穴径、ノズルとワーク間の距離やノズルの傾け方に大きく依存することが確認できている。今後どの程度の冷却をどの時点で行えば個別の溶接なり溶射プロセスが最適化できるかを確認する予定であるが、目下のところフィールドで評価している例は限定されている。本記事は液体 CO₂ を冷媒として用いられた冷却に関連して生じた現象についてのみの記述に終始しており、学術的な考察に欠け、貴重な学会誌のスペースを割くにはふさわしくない内容であることは承知しているが、ご容赦いただきたい。

参考文献

- 1) JWES 接合・溶接技術 Q&A1000 Q09-05-04, Q04-02-29, Q07-05-04, Q10-10-03 等。
- 2) L'Air liquide SA CO₂ cooling promotion Guide.
- 3) Jack Gabzdyl BOC Plc LAMP02 - Osaka.
- 4) 液体 CO₂ を用いた摩擦攪拌接合継手の組織制御 立野高寛他 溶接学会平成 18 年度春季全国大会 P 54-55.
- 5) 液体 CO₂ を用いた炭素鋼摩擦攪拌接合継手の組織制御 藤井英俊他 溶接学会平成 20 年秋季全国大会 P 88-89.