レーザ照射によるゼオライトモルタル表面のガラス化に関する研究 GLASS LAYER FORMATION ON ZEOLITE MORTAR BY LASER IRRADIATION

永井 香織*, 市原 英樹*, ウィグナラージャ シバクマラン**
Kaori NAGAI, Hideki ICHIHARA and Wignarajah SIVAKUMARAN

Although laser is widely used for cutting, welding and surface treating metals, application of the laser for processing inorganic architectural materials is quite rare. In this study, the feasibility of using laser energy to form glass layers on mortar panels with zeolite aggregate was assessed. The effects of mix composition and laser irradiation parameters on the characteristics of the glass layer and on the flexural strength of zeolite mortar panels were investigated.

It was found that the optimum mix composition and laser irradiation parameters for obtaining panels with high flexural strength and stable glass layers were as follows: zeolite particle size = 0.6 to 1.2 mm, W/(C+Z) = 25 to 30 %, cement/zeolite mass ratio = 1:2 to 1:3, Laser power = 1kW, beam diameter = 200 mm and work travel speed = 750 mm/min.

Keywords: Laser, Zeolite mortar, Glass layer, Surface treatment

レーザ, ゼオライトモルタル, ガラス層, 表面処理

1. はじめに

わが国における天然ゼオライト¹⁾は、30年前から主に農・畜産・水産業の分野に利用されている。この背景には、日本における天然ゼオライトの資源が豊富であることやゼオライトには、独立気泡をもつ、比重が小さい、吸放湿性をもつおよび陽イオン交換性などの特性²⁾を有していることがあげられる。

建設分野における天然ゼオライトの利用方法は、図-1に示すように比重が小さいことを利用して、軽量骨材に用いる方法³⁾および陽イオン交換性によるコンクリート用混和材料に用いる方法^{4), 5)}の研究開発および抗菌シーリング材⁶⁾や吸放湿性を有する内壁用パネルの開発^{7), 8)}が行われてきた。内装材として利用するためには、パネル表面にクロスや塗料などの仕上材が必要である。このように、内装材としてのゼオライトモルタルに関する研究はあるが、レーザ照射によって表面にガラス層を形成する研究は見当たらない。

本研究は、ゼオライトモルタル表面にレーザを照射し、表面にガラス層を形成⁹⁾して、吸放湿性を損なわずに美観性を付与した内装壁材用タイルとしてゼオライトモルタルパネルを作成することを目的としている。レーザは、瞬間加熱・瞬間冷却の特性があり、シリカ質を含む無機材料の表面をレーザ照射することで、表面のシリカ質を熔融し表層のみにガラスを形成することができる。この方法を採用することにより、パネル全体を加熱

図-1 天然ゼオライトの性質と建築分野に関連する既往の研究

することなく、表層のみをガラス化することが可能である。本論文は以下の3項目について検討したものである。

- 1) 実験に用いるレーザ発振機およびレンズの種類の検討
- 2) ゼオライトモルタルパネルの調合と曲げ強さの検討
- 3) レーザ照射したゼオライトモルタルパネル表面のガラス層および曲げ強さの検討

2. 実験に使用するレーザ発振機およびレンズの検討

2.1 レーザ発振機の検討

ゼオライトモルタルの表面にレーザ照射をおこなうと表面が瞬時に高温になり表層のみゼオライトに含まれる SiO_2 が熔融しガラス化する。この現

* 大成建設技術センター 研究員
** 大成建設技術センター 主任研究員・工博

Research Engineer, Taisei Corporation
Senior Research Engineer, Taisei Corporation, Dr. Eng.

象は、レーザ発振機およびレンズの種類によって表面のガラス化状態および効率が異なる。現在、実用化されているレーザ発振機は、表-1に示す波長が $0.193\mu\text{m}$ ～ $10.6\mu\text{m}$ のものがある。実験に使用するレーザ発振機の選定に当たって、市販されている各種レーザ発振機の出力、エネルギー変換効率、レーザ光の波長と材料表面での吸収率の関係、表面のガラス化に必要なエネルギーなどについて検討した。エキシマレーザ・アレキサンドライドレーザは、最大出力が小さいため、ガラス層の形成ができない。Nd:YAGレーザは、ガラス層を形成できるが、エネルギー変換効率が CO_2 レーザより悪い。 CO_2 レーザは、 $10.6\mu\text{m}$ の波長を有し、最大出力、エネルギー変換効率の点から本実験に適している。そこで、本実験では、 CO_2 レーザ発振機（T社製1.2kW CO_2 レーザ）を用いることとした。

2.2 レーザのレンズの検討

効率のよいレーザ照射条件の設定をおこなうために、4種類のレンズを用いて最適なガラス化が得られるレンズについて検討した。

2.2.1 試験体

使用したモルタルは、普通ポルトランドセメントと、粒径 $0.6\sim 1.2$ (mm)の天然ゼオライト（Clinoptilolite: $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ）¹⁴⁾を用いて、セメント：ゼオライト=1：2（質量比）、水/（セメント+ゼオライト）=20～40%とした。試験体寸法は、 $300 \times 300 \times 12$ (mm)とし、モルタルを型枠に打設し振動プレスで成型後、蒸気養生（ 80°C 3時間）をおこなった。この蒸気養生条件は、パネルの脱型可能な条件として設定したものである。なお混和剤を使用した場合、モルタルにレーザ照射すると、形成したガラス層が炭化や着色など、別の影響を及ぼすために、本実験では使用しないこととした。

2.2.2 使用したレンズおよびレーザ照射条件

実験に使用したレンズの特徴およびレーザ照射条件を表-2に示す。使用したレンズは、オシレートミラー、シリンドリカルレンズ、セグメントミラー、凹凸レンズの4種類である。実験は、各レンズを用いて試験体に対してレーザ照射条件を変化させ、表面に形成したガラス層の爆裂状況およびガラス層の厚さを目視・顕微鏡で確認した。レーザ照射条件は、各レンズを用いてガラス化できる範囲で行った。

2.3 結果および考察

レーザ照射エネルギーとガラス量および爆裂状況を図-2に示す。セグメントミラーは、低エネルギーで厚いガラス層が得られるが、ガラス層の爆裂も多くなっている。凹凸レンズは、照射エネルギーが大きくなるに伴いガラス量および爆裂も多くなっている。オシレートミラーは、これらのレンズに比し、高エネルギーでガラス層を形成している。このように、ガラスの量および爆裂状況は、照射エネルギーとレンズの種類によって異なっている。これは、レンズによってエネルギー密度が異なるために、熔融される過程で、ガラス層の形成状態が若干異なると考えられる。本研究では、化粧性の観点から爆裂しないでガラス層を形成することを目的としている。セグメントミラーは、低エネルギーで厚いガラス層が得られている。このレンズは、表-2のように光の成形が小さく光の密度が高くなるため、照射面が高温となりガラス化量が多くなる。しかし、光の密度が高くと、熔融する過程で表面が急激に高温になるため、母材のゼオライトモルタルに含まれる水分が表面に到達し、ガラス層が爆裂し、表面のガラス層が平滑になりにくい。本実験では、その目的からガラスの爆裂が多くなるレンズの使用は不適切であるので、図に示すように爆裂せずにガラス層が形成できる適正ライン前後において最もエネルギーの少ない凹凸レンズを採用することとした。

表-1 レーザ発振機の種類

レーザの種類	波長(μm)	最大出力(kW)	エネルギー効率(%)	主な応用
エキシマレーザ*	ArF	0.19	2	光化学、プロセス超伝導分野
	KrF	0.25		
	XeCl	0.31		
アレキサンドライドレーザ*	0.7-0.8	0.15	2	金属、セラミックスの孔開け
Nd:YAGレーザ*	1.06	2	2	ICなどの精密加工マーキング、医療
CO_2 レーザ*	10.6	50	15	金属、非金属の加工・医療

表-2 実験に使用したレンズの種類および照射条件

レンズの種類	オシレートミラー	シリンドリカルレンズ	セグメントミラー	凹凸レンズ
エネルギー密度の形状				
特徴	照射幅も大きく、均一に照射出来るが、装置が大規模	焦点外し距離を変化させても照射幅はあまり変化しない	均一に照射出来るが、光の成形が小さく、照射径を変化させても照射幅はあまり変化しない	照射径を変化させると照射幅が変化する
照射条件	出力(kW)	0.3-1.5	0.78-1.17	0.3-1.00
	焦点外し距離(mm)	50-450	200-400	300-500
	照射速度(mm/min.)	0.10-1.50	0.30-0.60	0.44-2.80
照射エネルギー($\text{k} \cdot \text{Wh}/\text{m}^2$)	1.7-2.5	1.3-1.7	1.2-2.5	0.7-2.2

図-2 レーザ照射エネルギーとガラス層の厚さ・爆裂状況

3. セオライトモルタルパネルの調合と曲げ強さ

ゼオライトは、独立気泡をもち、吸放湿特性を有する骨材であるために、練り混ぜ時に多く吸水し、打設しにくい。また、ゼオライトが SiO_2 を多く含んでいるために、ゼオライトの量が増加すればよりガラス化しやすいが、ゼオライトの量を増やすと強度が低下する。そこで、これらのことを考慮し、しかも内装壁用パネルとしての所要強度が得られる調合を求めめるために実験をおこなった。

3.1 実験方法

3.1.1 試験体の種類および作製

使用材料は、普通ポルトランドセメントおよび絶乾状態の天然ゼオライト（Clinoptilolite）を用いた。調合は、表-3に示すように質量比でセメント：ゼオライト（以後これをC:Zと表す。）=1:1～1:3の5水準とし、C:Z=1:2については、ゼオライトの粒径を $0\sim 0.6$ 、 $0.6\sim 1.2$ 、 $1.2\sim 3.0$ (mm)の3水準について実験した。水量は $W/(C+Z)$ で示し、20～40%とし、各調合で打設可能な範囲とした。打設可能な範囲は、練り混ぜができること、振動プレス成形ができること、の条件を判断基準とした。練り混ぜは、アイリッヒ型ミキサーで粉体練り30秒、水を添加後1分練り混ぜた。モルタルは、

振動プレス機を用いて打設し、その後80℃3時間蒸気養生を行った。蒸気養生後、脱型し材令28日まで温度20℃湿度60%の室内で保存した。試験体寸法は、300×300×15 (mm) とした。

3.1.2 曲げ試験方法

パネルの曲げ試験は、JIS A 5209(陶磁器質タイル)に準じ、曲げスパン150mm、試験体の幅8cmとして試験した。曲げ試験は、材齢28日でおこなった。パネルの曲げ試験結果は、(1)式によって幅1cm当たりの曲げ破壊荷重(以後「曲げ強さ」と呼ぶ)を求めた。

$$P=F/b \times l/90 \quad \text{----- (1)式}$$

ここに、P: 幅1cm当たりの曲げ破壊荷重 (N/cm)

F: 破壊荷重 (N)

b: パネルの幅 (cm)

l: スパン (mm)

試験は、同一条件で3個おこない、3個の平均値で示した。パネルの曲げ試験に用いた供試体は、300×300×15 (mm) のパネルから、80×180×15 (mm) の試験片を切り出したものを用いた。

3.2 結果および考察

3.2.1 W/(C+Z)と曲げ強さの関係

パネルのW/(C+Z)と曲げ強さの関係を図-3に示す。曲げ強さは、3個の平均値を示したものであり、これらの変動係数は、9.10～27.6(%)の範囲である。本パネルの使用部位を内装壁用としており、パネルの目標とする曲げ強さを定めるにあたり、JIS A 5209 (陶磁器質タイル) の内装壁用の基準である12(N/cm)としたが、この値では脱型時に角が欠ける場合があったので、この値の約3倍の35(N/cm)を目標曲げ強さとした。全体的にW/(C+Z)が大きくなるほど、曲げ強さが大きくなっている。これは、一般に言われている傾向と異なった結果を示している。そこで、粒径0.6-1.2mmおよび1.2-3.0mmの試験体の密度と曲げ強さとの関係を図-4に示した。W/(C+Z)が小さいものは、密度が小さくなっている。これは、W/(C+Z)が小さいと密実に充填されていないためで、その結果、曲げ強さが小さくなったものと考えられる。本実験から、ゼオライトモルタルの成形可能なW/(C+Z)は、セメントとゼオライトの質量比によって若干異なり、今回行った実験のW/(C+Z)は粒径0～0.6では25～33%、0.6～1.2では20～40%、1.2～3.0では20～33%となった。特に、粒径が0-0.6mmのものは、打設可能な水量の範囲が狭まっている。水量の範囲と成形性を考慮すると、粒径0.6～1.2mmが使用しやすいことが確認できた。

3.2.2 C:Zと曲げ強さの関係

粒径別に成形可能なW/(C+Z)の範囲は、25～30%が最も良かった。W/(C+Z)25%と30%の場合のC:Zと曲げ強さとの関係を図-5に示す。いずれのW/(C+Z)についてもゼオライト混入量が増加すれば、曲げ強さは低下している。W/(C+Z)25%の場合、粒径1.2～3.0mmの曲げ強さは目標値をこえているが、その他の粒径ではほとんど目標値に達していない。W/(C+Z)30%の場合は、25%と同様にゼオライト混入量が大きくなるほど、曲げ強さは小さくなっている。しかし、25%に比べると目標値を超える割合は多くなっている。

4. ゼオライトモルタルパネルのガラス化と曲げ強さ

ゼオライトモルタルパネルの調合とガラス化状況、ガラス化の有無によるパネルの曲げ強さを検討した。

4.1 実験方法

4.1.1 試験体の種類および作成

前項3.1.1と同様とする。

表-3 試験条件

C:Z	割合			水量 (W/(C+Z))	レーザ条件			測定項目
	微 0-0.6 (mm)	細 0.6-1.2 (mm)	粗 1.2-3.0 (mm)		出力 (kW)	Dfs (mm)	速度 (mm/min)	
1:1	—	○	—	各割合20-40%で 打設可能な範囲	1.00	200	500 750 1000	ガラス化前強度 ガラス化状況 ・表面性状 ・ガラス化厚さ
1:1.5	—	○	—					
1:2	○	○	○					
1:2.5	—	○	—	1.00	200	750		ガラス化後の強度
1:3	—	○	—

図-3 粒径別 W/(C+Z)と曲げ強さの関係

図-4 密度と曲げ強度の関係

図-5 W/(C+Z)別 C:Zと曲げ強さの関係

4.1.2 レーザ照射条件

レーザは、1.2kWCO₂レーザ発振機および凹凸レンズを使用した。照射条件は、表-3に示すように出力1.0kW、照射径200（mm）を一定とし、照射速度を500、750、1000（mm/min.）の3水準とした。

4.1.3 測定項目

測定項目は、表-3に示す各調合別のガラス化状況（爆裂の有無）、表面性状、ガラス化後の曲げ強さとした。ガラス化状況は、目視観察、表面性状は、電子顕微鏡により観察した。ガラス化厚さは、断面を顕微鏡で測定した。曲げ試験は、前項と同様におこなった。ただし、ガラス層を引張側にして載荷した。

4.2 実験結果

4.2.1 ガラスの顕微鏡観察

セメント:ゼオライト=1:2の粒径0.6～1.2mmと粒径1.2～3.0mmの場合の表面の顕微鏡写真を写真-1に示す。レーザ照射条件はいずれも出力1kW、照射径200mm、照射速度750mm/min.の場合である。粒径の小さいものは、表面が全体的に溶けてガラス化しているが、粒径の大きいものは、溶けにくくゼオライトの上部や周囲の一部のみ溶融している。この結果、均質なガラス層を得るためには粒径が小さい方が有効である。

4.2.2 照射速度とガラス厚の関係

出力1kW、照射径200mmの場合のレーザ照射速度とガラス厚の関係を図-6に示す。この図の横軸は速度が遅いほどエネルギーが高いことを示している。粒径1.2～3.0mmについては、レーザ照射速度750、1000mm/min.ではガラス層がほとんど確認できなかったため、ガラス厚を示していない。C:Z=1:1の場合（■、◆、□印）、粒径が小さいほどガラス厚が厚くなっている。また、ガラス厚は、レーザ照射速度が750mm/min.の時にどの粒径においても最も厚くなっている。これは、レーザ照射速度が早いとガラス化するための表面の熱エネルギーが小さいため、ガラス化しにくくなる。一方レーザ照射速度が遅くなると、表面に対する熱エネルギーが大きくなり、ガラス層は形成されるが爆裂によってガラス層が剥離するため、ガラ

ス厚が薄くなる。照射速度750mm/min.で、粒径0.6-1.2mmの場合のC:Z別（◆、●、▲印）を見ると、ゼオライト混入量が多いほどガラス厚は厚くなっている。これは、ゼオライトが多いほど、SiO₂含有量が多く、ガラス化しやすくなったためである。以上のように、レーザ照射によってゼオライトモルタル表面に形成したガラス層の厚さは、照射速度が遅いほど（照射エネルギーが高いほど）厚くなるが爆裂しやすくなる。また、ゼオライトの粒径、混入量からみると、粒径が細かいほど、またゼオライトの

写真-1 粒径別表面顕微鏡写真

図-6 レーザ照射条件別ガラス化厚さ

図-7 ゼオライトモルタルの調合別ガラス化状況

混入量が多いほど、厚いガラス層が形成される。このような結果から、照射速度は750mm/min、ゼオライトの粒径は0.6-1.2mm、C:Zは1:2~1:3がガラス化に有効な条件となる。

4.2.3 割合・照射速度とガラス化状態

図-7は、C:Z、W/(C+Z)とガラス化状態との関係をゼオライトの粒径別およびレーザの照射速度別に示したものである。図中に示す□部分は、目標曲げ強さを満たした割合を示している。粒径が細かいほど溶解しやすいために、良好なガラス層が得られているが、目標とする曲げ強さが得られる割合の範囲は狭い。ガラス化の状態と曲げ強さを照合すると、粒径が0~0.6mmの場合、W/(C+Z) 30%のC:Z=1:1.5のみ目標値を満たしているが、パネル表面に微細なひび割れが発生していた。粒径0.6~1.2mmは、W/(C+Z) 30%でC:Z=1:

2およびW/(C+Z) 25%でC:Z=1:1が目標曲げ強さを満足している。粒径1.2~3.0mmは、目標の曲げ強さを満たしている範囲は多いが、ガラス層が爆裂したり、部分的なガラス層となり、均質なガラス層が得にくい。

4.2.4 ガラス化後のパネルの曲げ強度

図-8および図-9にレーザ照射前に対する照射後の曲げ強さ変化率を示す。曲げ強さの変化率は(2)式によって求めた。

$$\text{曲げ強さの変化率 (\%)} = \frac{(\text{照射後の曲げ強さ}) - (\text{照射前の曲げ強さ})}{\text{照射前の曲げ強さ}} \times 100 \text{ ---- (2) 式}$$

レーザ照射条件は、いずれも出力1kW、照射径200mm、照射速度750mm/min.の場合を示す。

図-8を見ると、W/(C+Z) 30%の場合、C:Z=1:1.5および1:2はレーザ照射前の曲げ強さの方が大きい。C:Z=1:2.5以上ではレーザ照射後の方が大きくなっている。これはゼオライト混入量が多くなるとガラス化の厚さが厚くなったためである。図-9を見ると、粒径0.6~1.2mmのみで曲げ強さが増加している。この理由は、粒径が小さいとガラス層が形成されるが、母体との界面で浮きや剥がれが見られたため、照射後の強さが小さくなる。また、粒径が大きいと表面のガラス化量が少ないために曲げ強さの向上にはならなかったものと推測できる。粒径0.6~1.2mmは、ガラス化および曲げ強さが満足できる値を示した。

5. むすび

本研究は、吸放湿性を有するゼオライトを用いたパネルにレーザ照射することにより表層のみをガラス化させ、美観性を付与した内装用パネルの開発を目的として、ゼオライトモルタルパネルの割合およびレーザ照射条件を変えて実験を行った。その結果を以下に要約する。

- 1) ゼオライトモルタルの表面にガラス層を形成するにはCO₂レーザ発振機が適している。また、使用するレンズは凹凸レンズが適している。
- 2) ゼオライトモルタルパネルの曲げ強さは、ゼオライトの粒径が大きいほど大きくなる。
- 3) レーザ照射によりゼオライトモルタル表面に形成したガラス層は、ゼオライトの粒径が小さいほど均質なものが得られるが、母材との界面で剥離しやすい。
- 4) レーザの照射エネルギーを大きくするとガラス厚は増加するが、爆裂しやすく表面が平滑にならない。
- 5) レーザ照射後のパネルの曲げ強さは、W/(C+Z)=30%、粒径0.6-1.2mm、

図-8 C:Zと曲げ強さ変化率

図-9 粒径と曲げ強さ変化率

セメント:ゼオライト=1:2.5以上では、表面のガラス化により照射前の強度より大きくなる。

6) 良好な曲げ強さおよびガラス層が得られる割合は、ゼオライトの粒径0.6~1.2mm、セメント:ゼオライト=1:2~1:3で、W/(C+Z)は25~30%の範囲である。

7) 前項の割合条件で均質なガラス層が得られるレーザ照射条件は、出力1kW、Dfs200mm、照射速度750mm/min.である。

今後は、ガラス化したゼオライトモルタルの吸放湿性について報告したい。

【謝辞】

本研究をおこなうに当たり、ご助言を頂いた松井勇教授(日本大学)、実験にご協力頂いた五十嵐一美氏並びに粕谷正広氏(奥多摩工業)に心から感謝の意を示します。

【参考文献】

- 1) 野田修司: 農・水・畜産におけるゼオライトの活用, 化学と工業, 第38巻第11号, pp.109-110, 1985
- 2) 湊秀雄: ゼオライトの応用資源とその利用, セミナックスNo.10, pp.17-33, 1975.12
- 3) 荒井良延他, ゼオライト系調湿パネに関する研究開発その3, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.825-826, 1991.9
- 4) 荒井良延他, ゼオライト系調湿パネに関する研究開発その4, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.947-948, 1992.8
- 5) 荒井良延他, ゼオライト系調湿パネに関する研究開発その5, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.1229-1230, 1993.9
- 6) 馮乃謙他, 天然ゼオライト粉末の気泡コンクリート用混和材料としての利用に関する基礎研究, セメント技術年報No.38, pp.142-145, 昭和59年
- 7) 林治郎他, 天然ゼオライトを用いた調湿材料の開発に関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.185-186, 1992.8
- 8) 寒河江昭夫他, ゼオライト系調湿パネに関する研究開発その1~2, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.1095-1098, 1990.10
- 9) ウイグナー・ジャン・クラン他, Laser Surface Treatment of Natural Stone and Cement Composite, 大成建設技術研究所所報24
- 10) 馮乃謙他, コンクリートの強度増進材としてのゼオライトの有効性に関する研究, 日本建築学会構造系論文報告集第388号, pp.9-16, 昭和63年, 6月
- 11) 王宗玉他, 天然ゼオライトを用いたコンクリートの強度特性に関する研究, セメント・コンクリート論文集No.44, pp.210-215, 1990
- 12) 王宗玉他, 天然ゼオライトのアルカリ骨材反応抑制機構に関する研究, セメント・コンクリート論文集No.45, pp.572-575, 1991
- 13) 武井吉一他, 抗菌性ゼオライトを利用した防かびシーリング材の開発, 鹿島技術研究所年報第43号, 1995.12
- 14) 日本環境衛生センター, 石綿・ゼオライトのすべて, 環境庁大気保全局企画課監修, pp.481-482, 昭和62年12月10日出版

(2000年11月10日原稿受理, 2001年5月7日採用決定)