レーザーオリジナル

レーザー照射による大谷石の表面改質に関する研究

杉 本 賢 司*・S. Wignarajah*・長 瀬 公 一*

(1991年12月6日 受理)

A Study on the Surface Modification of Green Tuff
—Glassy Ceramic Surface Layer Formation by Laser Irradiation—

Kenji SUGIMOTO*, S. Wignarajah* and Koichi NAGASE*

(Received December 6, 1991)

Tuff is a soft natural stone of low strength being composed mainly of alumina, silica and iron oxide. Since its surface fails to produce any luster by mechanical polishing. The use of tuff had hitherto been limited to warehouse walls, fences, and so on. Laser treatment produced a white ceramic layer over most of the surface. At the same time, iron rich areas, commonly referred to as "MISO", were turned black, resulting in an external appearance resembling "INADA" granite stone. The ceramic layer thus obtained is comprised of minute glass bubbles that impart luster to the surface. The surface luster was improved as desired by altering the laser treatment conditions.

These results suggest that laser treated tuff can be used as a novel architectural material for interior decoration.

Key Words : Laser, Stone, Tuff, Foam glass.

1. 緒 言

レーザー照射は、切断や溶接または、金属表面処理などの金属分野を中心として研究・実用化されてきた。高出力レーザーの新たな建築分野への応用を検討した結果、大谷石の表面にレーザー照射処理を施し、表面をガラス化させることに成功した。

大谷石は、石材の中では軟石の分類に入り、研磨しても光沢は生ぜず、用途が塀などに限定される外装用の低級な石材である。これを、レーザー処理によりガラス化し、表面硬度を高め、

光沢を出すことに成功した。有機溶剤をあらかじめ大谷石に塗布することにより、表面の白色度を変化させたり、金属塩によって色彩を施したりする方法を見出した。また、本実験によって、ゼオライトを主成分とする緑色部分が、空気を巻き込んで泡ガラス状となって白色化し、ミソと呼ばれる木の化石や粘土部分が黒色化することが明らかとなった。

このように、レーザー処理は、大谷石の付加価値を大幅に高め、用途面でも、外装に限定されていた用途を内装用建築材料として使用することを可能とした。レーザー処理は、焼成炉に

* 大成建設技術研究所 (〒245 横浜市戸塚区名瀬町344-1)

* Technology Research Center, Taisei Corporation (344-1, Nasemachi, Totuka-ku, Yokohama 245)

入れて加熱する従来の方法に比較して、機械の専有面積が少なく、消費エネルギーが小さく、部材の大きさにも制限がない。しかも、エネルギーが安定しているために、優れた再現性を有する特徴を持つ。また、部分補修も可能である。

軟質石材をレーザー照射でガラス化させる研究報告は、世界的にも行われておらず、今後、各種の石材に適した照射条件を研究することにより、新しい材料が生まれるものと考えられる。以下にレーザー照射による大谷石の表面改質について行った一連の研究結果を報告する。

2. 実 験

2.1 レーザー照射用基材

レーザー照射を行うには、耐熱性の高い基材が必要とされる。レーザー照射は瞬時に数百～数千度の高温に達するため、耐熱性の低い材料では爆裂を生じる。予備実験で、各種の天然石材の表面にレーザー照射を行い、天然石材がレーザー照射によってどのように変化するかを確認した。石材は、不燃材料であるが、材質や組織構造によって、耐熱性は大きく変化する。御影石・大理石は、レーザー照射中に爆裂やクラックを生じたが、大谷石はレーザーの加熱に耐え、安定したガラス層を形成した。この結果、御影石と大理石はレーザーの加熱に弱く、大谷石がレーザー照射に適していることがわかった。御影石がレーザー照射に適さない理由は、主として御影石に含まれる低温型の α 石英が、575℃で高温型の β 石英へ移行する際に、異常膨張を起こすことによる。大理石は、炭酸カルシウムを主成分としており、約600℃で熱応力を生じ

て変質や分解をする。

大谷石は、熱に関しては御影石や大理石より安定している。ガラス化の成分であるSiO₂含有量は、Table Iに示すように、御影石、大谷石ともに約70%と同じであるが、レーザーの加熱に対して大幅な強弱の差が生じた¹⁾。この原因は、大谷石は熱伝導率(λ)が御影石の約1/2.5と小さいために、基材が熱劣化を受けにくいことと、大谷石の空隙組織がSiO₂の膨張を吸収しているものと考えられる。以上の結果から、大谷石(栃木県産)をレーザー照射用の基材とした。

大谷石は、火山噴出によって生じた凝灰岩で、粗質で表面硬度が低い。圧縮強度によるJISの分類では、圧縮強度100kg/cm²以下の軟石の種類にはいる。石材としては最も性能が低く、研磨しても光沢を生じない付加価値の低い石材である。

2.2 レーザー照射装置の条件選定

大谷石の表面改質^{2, 3)}に必要な照射エネルギーを次のように求めた。例えば、毎時1 m²の処理能力で0.5 mm厚さのガラス層を生成させるためのパワーは、次の式で算定できる。

$$P = V \times \rho \times K \times H / T \quad (1)$$

P : ガラス化に要するパワー (cal/sec)

V : 新しく形成されるガラス層の体積 (cm³)

ρ : 基材の比重 (大谷石: 1.5)

K : 基材の比熱 (大谷石: 0.25)

H : ガラス層の熔融温度 = 1300℃

T : 処理時間 (sec)

Table I. Principle components and physical properties of natural stones.

	Principal components (Wt%)					Specific gravity	Compressive strength	Water absorptom	Thermal conductivity
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O·K ₂ O	lg.loss	—	σ_c (kg/cm ²)	Wt%	λ (kcl/mh℃)
Granite	72	15	3	7	0.5	2.65	1500	0.35	1.8
Tuff	67	13	2	5	11	1.50	120	17.2	0.7
Ohyaishi

Fig 1. Surface absorptivities of silica and alumina.

熱伝導率、熱輻射などの熱損失を40%と仮定すると、基材に投入すべきパワーは、470 W以上が必要になる。

現在、出力が500 W以上のレーザーは、Nd:YAGレーザーとCO₂レーザーが実用化されている。Nd:YAGレーザーは光ファイバを用いると、エネルギー伝送が100 m程度は可能で、移動操作性の点で優れている。しかし、シリカ・アルミナ成分の多い大谷石の光吸収率⁴⁾はNd:YAGレーザーの1 μmの波長に比べて、CO₂レーザーの10 μm波長の方が、Fig. 1の波長吸収の値から4～5倍効率が優れている。

実験では、レーザー発振器の出力、エネルギー効率、吸収波長を考慮した結果、遠赤外線炭酸ガスレーザー(CO₂レーザー)、最大出力1.2 kWの高速軸流型を用いることとした。

2.3 CO₂レーザーの照射方法

レーザー照射方法の概要を、Fig. 2および3に示す。レーザー照射中に、基材を設置したX-Yテーブルを一定速度でレーザービームの振幅方向に対して直角に移動させ、帯状のガラス層を形成させた。このようにして形成されるガラス層をY方向に順次重ねることによって、基材全体の表面をガラス化させることができる。

この光学系を用いて、レーザー発振器から出力されるレーザー光の円形ガウシアン型エネルギー分布を、より大谷石の表面処理に適した矩形ガウシアン分布に成形した波形を大谷石表面処理用に設計した。

大谷石の表面処理条件は次のように設定した。

- ・出力エネルギー 1.0 kW
- ・照射距離 (DFs) 100 mm
- ・照射速度 (cm/min) 10, 20, 40, 80
- ・照射幅 55 mm一定

Fig 2. Schematic view of the arrangement used for laser treatment.

Fig 3. Laser treatment.

3. 結果

3.1 レーザー照射後の大谷石表面の外観

Fig. 4 に、レーザー照射前後の大谷石の表面を示す。詳しく観察すると、レーザー照射によって表面が熔融し、大谷石の緑色部分Bは、白色のガラス層bとなり、ミソと呼ばれる部分Aは黒色化してaとなる。このため、レーザー処理後の大谷石の表面は、セラミックス調の仕上りとなる^{5,6,7)}。X線回折と文献より、大谷石の緑色部分はゼオライト、ミソと呼ばれる部分は、鉄モンモリトナイト、鉄サポナイト、緑泥石などからなることがわかった。

Fig 4. Observation of Tuff surfaces.

レーザー照射により形成されたガラス層は、後述するFig. 6の顕微鏡写真に示すように無数の泡から構成され、一種の泡ガラス状になっている。泡のできる過程をモデル的にFig. 5に示す。泡ガラスは、まず、レーザー照射①にともなう表面溶融②と同時に基材内部が熱伝導によって加熱される。ついで、空气の膨張と水分などの蒸発が生じてガスを生成し③、このガスが溶融層を持ち上げる④。レーザー加熱が終わるとガス圧が低下し、収縮しながら重ね合うようにして凝固⑤に至る。

ガラス層内の気泡の大きさと分布は、レーザー照射条件によって変化する。例として、他の条

件が一定で、照射速度だけを変化させた場合の顕微鏡写真をFig. 6に示す。

照射速度が10 cm/minの条件では、約2500 μm の気泡が観察された。照射速度が増加すると気泡が小さくなり、単位面積当たりの気泡数は増加する。照射速度が80 cm/minの条件では、35 μm 以下の気泡が無数存在することがFig. 6より観察される。単位面積当たりの投入熱量は、照射速度が増加すると減少し、大谷石の表面温度は低下する。これにともない、基材内部から出るガス圧の減少、溶融部の粘性、表面張力など物性の変化によって気泡径が小さくなるものと推察される。

この気泡の大きさと分布およびガラス層の厚さによって光の反射、散乱の度合い⁸⁾が変化するため、肉眼で見たガラス層の白さや光沢は、照射条件により微妙に異なる。照射速度が増加するほど、白さを増した艶消し状態になり、照射速度が低下した場合は、薄い灰色の外観となった。

3.2 前処理による外観の変化

大谷石表面に有機系溶剤（エチルアルコール、メチルアルコール、アセトンなど）を塗布、スプレーまたは含浸させ、有機系溶剤が基材に浸透した後に、レーザーの照射を行うと照射後の表面状態が変化した。溶剤を照射前に塗布すると、溶剤が基材にしみ込み、燃焼時には、加熱範囲が拡がり、熱量が増加する。一例として、Fig. 7にエチルアルコールを塗布した後に照射を行った場合と、未処理で照射を行った場合のガラス層の顕微鏡写真の比較を示す。同一の照射条件下（レーザー出力1 kW、照射速度30 cm/min）でも、アルコール処理をしておくと気泡が非常に細かいことが明らかである。有機溶剤による乳白化効果は気泡が小さくなることによるものである。照射前に有機系溶剤を含浸させると気泡が細くなる理由として次の二つの原因が考えられる。

1) 照射位置周辺の溶剤がFig. 8に模式的に示すように、レーザー照射中に静かに燃える。

Fig 5. Growth process model of foam glasses.

Fig 6. Photomicrograph of tuff.

Magnification $\times 40$, Power; 1kw Fig 7. Photomicrograph of tuff (Ohyashi)
Power 1kw, travel speed 30cm/min.

この溶剤の燃焼熱が、レーザー溶融部の前方の表面付近の水分やガスを予備加熱で除去させるために、溶融層に入り込むガス量とガス圧が減少し、気泡発生が抑制される。

2) 有機系溶剤の燃焼により、レーザー照射付近の酸素が燃焼し、照射雰囲気が還元雰囲気となり、この還元雰囲気でガス発生が気泡発生を抑制する。

Fig 8. Model of Laser irradiation.

Fig 9. Effect of a work travel speed on the glass layer thickness.

3.3 照射条件とガラス層の厚さ

異なる照射速度でレーザー処理を行った場合のガラス層の厚さの変化を顕微鏡で調べた。その結果をFig. 9に示す。1 m/min以上では表面溶融が殆ど生じなかったが、80 cm/minの照射速度では、0.2 mm厚さのガラス層が形成された。照射速度がさらに小さくなるにともないその厚さが増し、10 cm/minでは0.9 mmとなった。しかし、このような低速度ではガラス表面に割れが多く発生する傾向が観察された。これは、低速では投入熱量が増加し、ガラス層の冷却時に過大な熱応力が発生するためと考えられる。

レーザー照射後の大谷石から10 mm角の試験片を切り出し、樹脂に埋め込んだ後に研磨し断面観察を行った。その代表的な例をFig.10に示

す。この写真から、前節で述べた気泡は、ガラス層の上部に集まっている様子がわかる。また、ガラス層直下の基材部にレーザー照射熱による白色化傾向が見られるが、界面付近には割れなどの欠陥が存在せず、ガラス層が充分、基材に密着⁹⁾していることがFig.10によって確認された。

3.4 大谷石の部分補修方法

建築材料は、運搬、工事などより欠損が生じ、必ず補修が必要となり、補修方法のない材料の使用は不可能である。補修方法として、Fig.11に示す方法を考案した。

補修方法は、まず、大谷石の欠損部にあらかじめ大谷石を乳鉢ですりつぶした粉を盛り上げた状態で、しっかりと薬匙で充填する。ついで、焦点を絞った部分的なレーザー照射を行うと、

Fig 10. Photomicrograph of a tuff section.

Fig 11. Repair process of a tuff surface defect

① defect ② packing ③ irradiation ④ finish

大谷石は熔融し肉痩せをして平面化し表面層と一体化することが明らかになった。

4. 結 言

本実験の結果の要約を以下に示す。

- ①大谷石中のゼオライト[®]を中心とするシリカ部分は、レーザーの熱によって、瞬間に1300℃前後に加熱され、表面がガラス化する。この時、大谷石中に含有されていた空気が膨張して泡ガラス化する。この空気の含有により、光が反射し外観は白色を呈する。
- ②ミソと呼ばれる粘土成分は、鉄分を多く含有しており、酸化鉄となって黒色化することが明らかになった。外観は石炭状を呈する。
- ③照射された大谷石の表面状態は、照射条件に依存する。レーザー照射速度が過大な場合は、基材の表層のガラス化が不十分である。また、逆に小さすぎるとU字型に大きく溶け込む。
- ④建築材料は、輸送や加工時に部分的な損傷は発生しやすい。大谷石の場合、大谷石の粉を損傷部に充填したのち焦点を絞った部分的なレーザー照射を行うと、充填部が熔融して、表面層が一体化する。
- ⑤レーザーの適正照射条件は、大谷石表面へのレーザー照射実験より、CO₂レーザーの場合、

出力エネルギー1 kW、照射距離100 mm、照射幅55mm、照射速度20～30 cmが適正值として求めることができた。

〔謝辞〕本研究の実施にあたり、慶応大学理工学部応用化学科山口 喬教授に多大な御指導を頂いた。記してここに謝辞を表します。

参 考 文 献

- 1) 十代田, 難波: 新建築ハンドブック 材料 (1976) 2.
- 2) 杉本, Wignarajah: 建築学会学術講演梗概集 A編 (1990) p.815-820.
- 3) 粕谷, 木村: 建築学会学術講演梗概集 A編 (1991) p.463-464.
- 4) Proceedings of ICALEO, November 1990, Boston, USA, Fundamental study on Laser Treatment of Architectural Materials. by Sugimoto p.302-311.
- 5) 市原, 永井, 杉本: 溶接学会, 高出力レーザーの新しい応用 (1991) .
- 6) S. Wignarajah: 日本建築仕上学会 建築用無機材料の表面セラミックス化の研究 (1991). 学術講演梗概集.
- 7) 山田, 杉本: 特許 公開平3-174376 石材やコンクリート製材の表面溶融硬化処理法と表面溶融硬化処理した建築用材料.
- 8) 杉本, 長瀬: 特願平2-250328, 平2-285928 レーザー照射によるゼオライト含有セメント硬化体の表面処理方法 NO.1.