

# 微粒子状の水噴霧によるレーザークリーニング促進に関する研究

阪部 俊也 山本 真也\* 平尾 大輔\*\*

A study of promotional effect of laser cleaning by atomizing water

Toshiya SAKABE, Shinya YAMAMOTO\*, Daisuke HIRAO\*\*

Laser ablation is that ablating surface coats or accretions on the sample by irradiating high power laser beam. Laser cleaning is the cleaning technology using laser ablation. This process needs to accurate control of a fluence and a pulse frequency. The most important parameter of the laser cleaning is the threshold fluence to occur the laser ablation. There are two reports. One is that a threshold for laser ablation occurs at lower fluence levels when microparticles are coated samples, the other is that if laser cleaning is performed underwater, damage on the base material is able to suppress considerably. Therefore the efficiency of the laser cleaning may improve by using these methods. So in this research, we examined laser cleaning with atomizing water. Atomizing water led to that, threshold for laser ablation was lowered and the amount of removal increased, and damage on the base material was able to suppress considerably.

## 1. 緒 言

高出力レーザーの発展にともない各種材料の切断・溶接・表面処理などのレーザー加工は広く利用されるようになった。近年、新しい応用技術であるレーザーによる物体表面のクリーニング（洗浄化）や剥離技術が注目されるようになってきた。これは、高強度のレーザー光を物体表面に照射することによってレーザーアブレーションを生じさせ、表面層や付着物を除去する方法である。レーザーアブレーションとはレーザーの照射強度がしきい値以上の大きさに達することにより、表面層構成物質が急速に加熱または励起され、気化し放出されて照射表面がエッチングされる現象である<sup>1)</sup>。そのレーザーアブレーションにおいて最も重要な要素はレーザーアブレーションを生じさせるためのしきい値である。したがって、付着物のしきい値と母材のしきい値を明らかにすることができれば、母材表面をまったく傷つけずに付着物のみを除去することが可能になる。しかし、実際にはしきい値は明らかではなく、物質によっても異なり、レーザーのエネルギー密度（フルエンス：FL）が高すぎると、母材も同時に損傷させてしまうという問題が発生する。もし、そのしきい値の大きさを推測または制御することが可

能ならば、文化財などの貴重な物質の表面を傷つけることなく、表面の付着物のみを除去することも可能になると考えられる<sup>2)</sup>。

また、寺院の門扉などの塗装はかなり強固であり、塗り替えのときの塗装除去作業には、大変な労力を要している。レーザークリーニングにおいても、かなりエネルギー密度を高めないと除去できない。このような除去が困難な物質の除去を可能にするための、レーザークリーニングにおける促進剤の必要性も高まってきている<sup>3)</sup>。微粒子状の物質を、試料の表面上に塗布してレーザーの照射を行うとレーザーアブレーションしきい値が低下する<sup>4)</sup>、水中でレーザークリーニングを行うと母材表面のダメージをかなり抑えられる<sup>5)</sup>という報告があり、それらをうまく利用できればレーザークリーニング促進効果が得られる可能性がある。そこで、微粒子状の水を試料表面上に噴霧しながらレーザークリーニングを行えば、さらに効率が改善される<sup>6)</sup>と考え、レーザークリーニングに適したQスイッチパルスNd：YAGレーザーを使用し、レーザークリーニング促進効果、クリーニングにおける最適な条件を検討する。

\*本校専攻科卒（現在、奈良先端科学技術大学院大学）

\*\*早稲田大学

## 2. 理論と原理

### 2.1 レーザプロセッシング

レーザプロセッシングは大きく分類すると、吸収されたレーザ光のエネルギーが熱に変換されその熱を用いてプロセスを行うものと、レーザ光のエネルギーを吸収し光分解を引き起こすことによりプロセスを行うものに大別できる。前者の熱効果によるプロセスの例としては切断・溶接など幅広いレーザ加工が挙げられる。また、合金化や薄膜形成などの雰囲気ガスの熱化学分解による物質の取り込みも、この熱効果によるプロセスである。一方、後者の光化学効果によるプロセスの例としては、光分解によって生じたラジカル(遊離基)を利用したレーザエッチング、レーザデポジション(堆積)などが挙げられる。また、これらの熱効果、光化学効果はつねに独立して生じるわけではなく、レーザアブレーションには両方が混在していると考えられている<sup>8)</sup>。

### 2.2 レーザクリーニングの原理と特徴

レーザクリーニングとは高強度のパルスレーザ光を、物体の表面層に照射することによって、レーザアブレーションプロセスを生じさせて、物体の表面層や付着物を除去するものである。レーザアブレーションとは、レーザ光を固体に照射した場合に、レーザ光の照射エネルギーがある大きさ(しきい値)以上になると、照射表面で、電子、熱的、光化学的および力学(機械)的エネルギーに瞬時に変換されて、その結果、中性原子、分子、正負のイオン、電子、光(光子)が爆発的に放出され、固体の表面がエッチングされる現象である。この過程においてはレーザのエネルギー密度(フルエンス)やパルス数の精密なコントロールが重要である。フルエンス $F_L$ は、レーザエネルギー $E$  (mJ)と、照射部ビーム径 $D$  (mm)によって、(1)式から求めることができる。

$$F_L = \frac{4E}{\pi D^2} \quad (1)$$

レーザクリーニングの特徴としては、表面層を除去するための従来の既存技術である、化学溶剤を用いた化学的方法や、研磨剤などを用いる機械的方法などに対して、

- 1) (下地)への影響を少なくすることができるため、高付加価値な除去を行うことが可能である。
- 2) 動式ユニットで構成されているため、直接現場での作業が可能である。
- 3) レーザ光を用いるため、消耗品(薬品など)がない。

このため、プロセスに伴って発生する廃棄物の発生量を著しく低減でき、環境への負荷が小さい。

4) 金属・木・紙・布など、ほとんどの材質に適用できる。

5) 乾式プロセスであるため、湿潤・浸透などが問題となる素材に適用できる。

などが挙げられる。一方、レーザクリーニングの問題点としては装置が高価であることが挙げられ、実用化に向けては付加価値の高い応用である必要がある。例としては、高所や放射能環境下など、作業が困難な場所への応用、リサイクルを目的とした応用などが考えられている。

## 3. 実験方法、実験装置

図1に実験装置の概略図を示す。本実験装置は、YAGレーザ発振装置(BMI社製NL102)、冷却水循環装置(GR501NL)、それぞれの装置の働きについては、電源ユニットである電源供給装置を動作させ、冷却水循環装置でフラッシュランプ動作に伴う発熱を冷却する。レーザ発振装置でYAGレーザと、YAGレーザの照準を合わせるための半導体レーザを発アームに内蔵されている全反射ミラーでYAGレーザとマーカ用半導体レーザを導いている。導いたレーザを、石英レンズを通して集光し、試料台上に照射する。照射方法はトリガーを引くことによって照射する。本装置にはレーザ出射位置を自由にとれるように自在アームがついているが、本実験では固定して行う。

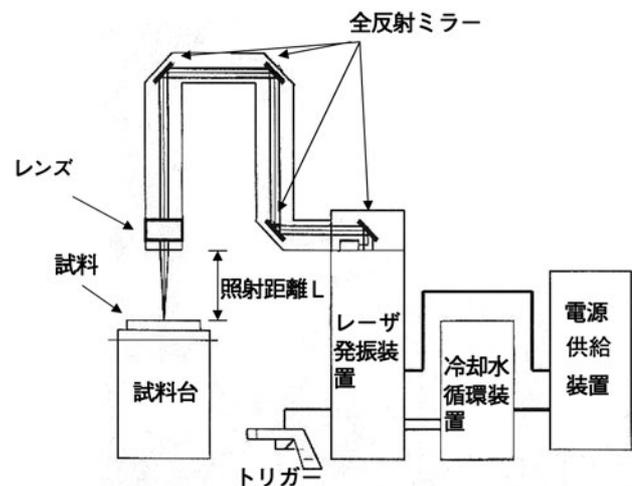


図1 実験装置

本装置のQスイッチパルスNd:YAGレーザは、波長 $1.064\mu\text{m}$ 、ビーム径7mm、パルス幅10nsec以下であり、装置の調節つまみによって、平均出力エネルギーを目盛

$E = 1 \sim 8$  (75mJ ~ 150mJ) に、パルス周波数を目盛  $F = 1 \sim 9$  (20 ~ 0Hz) に調節することで変化させることが可能である。この平均出力エネルギー  $E$  と出射端からの照射距離  $L$  を変えることによって、レーザーのエネルギー密度 (フルエンス) を調整する。

4. 実験結果ならびに考察

4.1 寺院の門扉等に使用されている木材の塗装除去

除去が困難な物質のレーザークリーニングとして、強固な塗装が施されている、図2は、寺院の門扉などに使用されているの木材の一部の写真であり、かなり強固な塗装が施されている。塗料の厚さは  $150 \sim 200 [\mu m]$  程度である。寺院での門扉などに使用されている木材の塗装除去を行った。



図2 寺院での門扉の例材の塗装除去を行った。

4.2 大気中でのクリーニング

塗装除去実験として、大気中でレーザークリーニングを行った。このとき、レンズはレーザー光を線上に集光する楕円レンズを用いて、焦点距離 (320mm) でクリーニングを行い、フルエンス  $F_L = 71.9 [mJ/mm^2]$ 、照射間隔  $50 [ms]$ 、試料を一定の速度で移動させるためにステージコントローラ用い、送り速度  $0.5 [mm/s]$  で移動させながら、約10秒間レーザークリーニングを行い、塗装膜除去の様子を表面粗さ形状測定器サーフコム1400A (東京精密社製) によって測定した。図3に大気中のクリーニング結果、図4にクリーニング面の断面曲線図を示す。

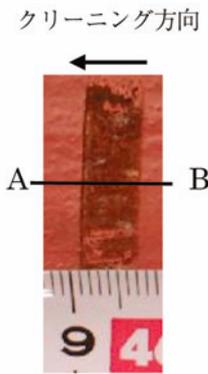


図3 大気中のクリーニング

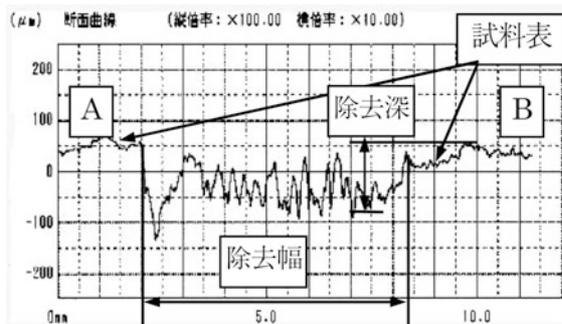


図4 断面曲線図 (大気中)

す。写真から見てもわかるように、除去というよりは黒ずんでいるだけで、塗料がほとんど除去されずに残っている。断面曲線図からも読みとれるように、ほとんど塗料を除去できていない。フルエンスを高くしても変化は見られずほとんど除去ができなかった。

4.3 水噴霧を行いながらのレーザークリーニング

レーザークリーニング促進法となりうる方法として、微粒子状の水を試料表面に噴霧しながらレーザークリーニングを行った。このとき、水を微粒子状にするためにエアブラシ (最大空気圧力: 約  $0.11 [MPa]$ , 最大連続使用圧力: 約  $0.05 [MPa]$ , 最大空気吐出量:  $20 [l/min]$  (無負荷時)) を用いた。図5に実験方法の概略図を示す。

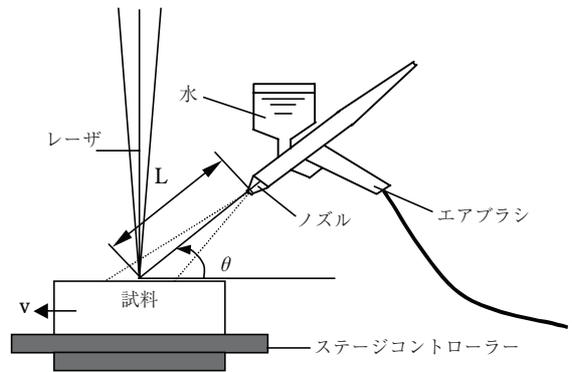


図5 実験方法

4.3.1 水噴霧によるレーザークリーニング促進効果

水を噴霧することにより、レーザークリーニング促進効果が得られるかどうかの確認を行うために、水が噴霧されている状態の試料表面にレーザーを1パルスだけ照射し、エネルギーを  $E = 1 \sim 8$  ( $F_L = 42.4 \sim 84.9 [mJ/mm^2]$ ) を変化させ、塗料の除去深さを表面粗さ形状測定器により測定し大気中のものと比較を行った。このときレンズは楕円レンズを用いず、焦点距離  $575 [mm]$  の通常のレンズを使用し、試料までの距離は  $600 [mm]$ 、水の噴霧量は  $0.12 [ml/s]$ 、噴霧角度  $\theta = 80^\circ$  でクリーニングを行った。図6にクリーニング結果の写真を、表1、図7に測定した除去深さを示す。

大気中								
水噴霧								
$E =$	1	2	3	4	5	6	7	8
$F_L [mJ/mm^2]$	42.4	45.2	53.7	65.0	67.9	73.6	82.1	84.9

図6 水噴霧の有効性

表1 除去深さの比較 (1パルス照射)

フルエンス $F_L$ [mJ/mm <sup>2</sup> ]	42.4	45.2	53.7	65.0	67.9	73.6	82.1	84.9
除去深さ(大気中)[ $\mu$ m]	24	24	30	34	40	40	40	40
除去深さ(水噴霧)[ $\mu$ m]	25	40	38	45	50	177	190	180

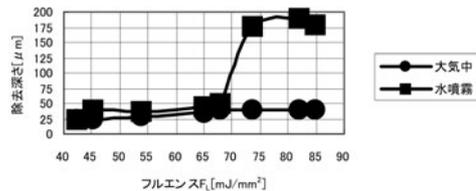


図7 フルエンスと除去深さの関係 (1パルス照射)

表1, 図7より, 水を噴霧すると $F_L=70$  [mJ/mm<sup>2</sup>]付近で, 急激に塗除深さが増加していることがわかる. これらの結果により,  $F_L=70$  [mJ/mm<sup>2</sup>]付近になると, 試料表面上の水がアブレーションを起こし始め, それにより, しきい値の高い塗料も同時に除去されたと考えられる. また,  $F_L=70$  [mJ/mm<sup>2</sup>]未満の場合は, 大気中のものとほとんど変わらないことから, 水は促進剤としての効果をもたらしていないこともわかる. よって, 本実験で用いたような塗料の除去を行う場合,  $F_L=70$  [mJ/mm<sup>2</sup>]以上でクリーニングを行わなければ, 水は促進剤としての効果を発揮しないといえる.

#### 4.3.2 照射間隔(パルス周波数)による除去量への影響

水を促進剤とする場合, レーザの照射間隔が関係する可能性があると考え, レーザの照射間隔400~150[ms]まで50[ms]変化させながらレーザークリーニングを行った. この時, レンズは楕円レンズ(焦点距離320mm)を用い, 1回の照射での除去量を少なくするために $F_L=46.9$  [mJ/mm<sup>2</sup>]でレーザーを照射し, 各照射間隔において塗料が完全に除去されるまでのレーザーの照射回数を調べた. 各照射間隔における塗料除去に要するレーザー照射回数を表2に示す.

表2 照射間隔による塗料除去に要するレーザー照

照射間隔 [ms]	450	400	350	300	250	200	150
照射回数 [回]	26	24	25	24	23	25	24

表2の結果より, レーザの照射間隔を変化させても, 塗料が完全に除去されるまでの照射回数は23~26回とほぼ等しいことがわかる. よって, 塗料の除去量は照射回数で決まり, 照射間隔には影響しないといえる. これに

より, ステージコントローラ等を用いて広い面積をレーザークリーニングする場合, 照射間隔を短くする(パルス周波数を高くする)ことで, ステージの移動速度を上げることが可能になり, 効率よくクリーニングが行えるようになるといえる.

#### 4.3.3 水を噴霧する量による影響

噴霧する水の量による, レーザクリーニング促進効果調べるため, レーザの照射条件を4.2.1と同様に設定し, ノズルから試料までの距離 $L=15$  [cm], 水を角度 $\theta=45^\circ$ で噴霧しながらクリーニングを行った. その時の噴霧量(a)0.03 [ml/s], (b)0.12 [ml/s], (c)0.20 [ml/s]と変化させたときのクリーニング結果を図8, 断面曲線図を図9に示す.

水を噴霧する量に関しては, (b)0.12 [ml/s]の場合に最も促進効果が得られた. 水の噴霧量が少なすぎる(水の層が薄い)と黒ずんでしまい, 多すぎる(水の層が厚い)とレーザーアブレーションがほぼ生じないことがわかった.

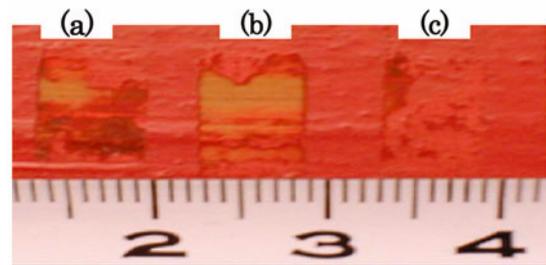


図8 噴霧する水の量の影響

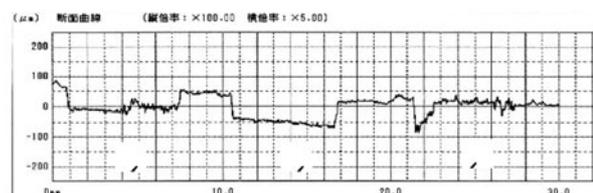


図9 断面曲線図(噴霧量変化)

#### 4.3.4 水を噴霧する角度による影響

噴霧する水の角度による, レーザクリーニング促進効果を調べるため, レーザの照射条件を4.3と同様に設定し, 噴霧する水の量0.12 [ml/s], ノズルから試料までの距離 $L=15$  [cm], 水の噴霧角度(d)30[°], (e)45[°], (f)80[°]と変化させた場合のクリーニング結果を図10, 断面曲線図を図11に示す. 水に噴霧する角度においては(d)30[°], (e)45[°]の場合にクリーニング促進効果が得られた. 大気中でのクリーニングが黒ずんでいてほとん

ど除去できていない。

それに対して水を噴霧した場合は、通常にクリーニングを行った場合と比べて、クリーニング後の試料表面が綺麗に仕上がっており、除去量も増加している。

水を噴霧する場合において、量は(b)0.12[ml/s]の場合、角度においては(e)45[°]の場合に最も効率の良いクリーニング促進効果が得られた。それぞれの結果を表3、表4に示す。

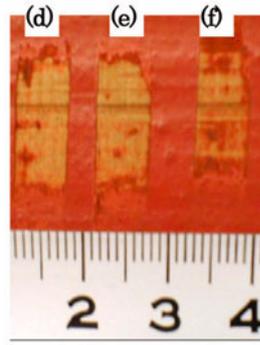


図10 噴霧角度の影響

表3 噴霧する水の量による除去量の変化

水の量[ml/s]	0.03	0.12	0.20
除去量	○	◎	×

表4 噴霧する水の角度による除去量の変化

角度 $\theta$ [°]	30	45	80
除去量	○	○	△

実際には噴霧する水の量と角度が影響しているというよりは、試料表面に形成される水の層の厚さが、厚くもなく薄くもない状態で、水を噴霧することにより生じる水の流れが、適度な速さの状態の場合に最も高いクリーニング効化が得られるといえる。

また、ノズルから試料までの距離Lを変化させながらクリーニングを行ったが、結果にはほとんど影響しなかった。

#### 4.3.5 大気中でのクリーニングと最適条件でのレーザークリーニングの比較

大気中でのクリーニングに対して、微粒子状の水噴霧によるレーザークリーニング促進効果の確認を行うために、フルエンスを46.9～90.6[mJ/mm<sup>2</sup>]と変化させながら、クリーニングを行った。このとき、レーザーの照射条件は4.2.1と同様に設定し、それぞれ約10秒間レーザークリーニングを行った。このとき、噴霧する水の量、噴霧角度  $\theta$  は4.2.2の結果により、最適な0.12[ml/s]、 $\theta = 45[°]$ に設定した。図12に各フルエンスにおける、水噴霧の有無によるレーザークリーニング結果の比較、図13(a)に大気中、(b)に水噴霧を行った場合のクリーニング結果の断面曲線図を示す。

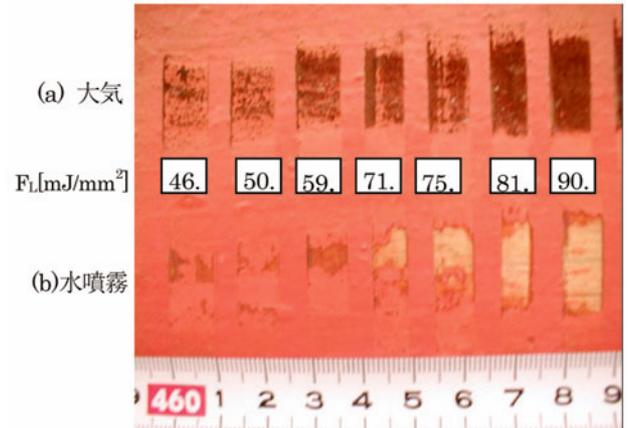
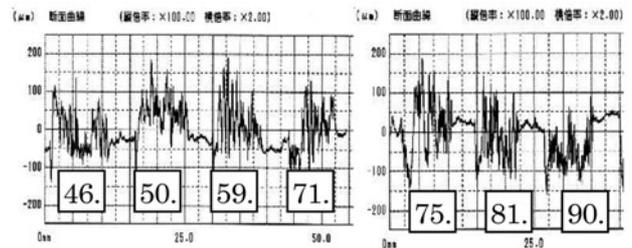
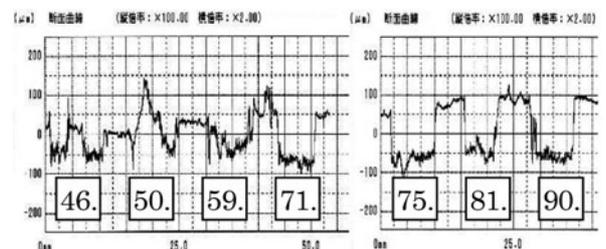


図12 大気中と水噴霧のレーザークリーニングの比較



(a)大気中でのレーザークリーニング



(b)水噴霧を行いながらのレーザークリーニング

図13 水噴霧の有無による断面曲線図の比較

(□内の数字はフルエンス[mJ/mm<sup>2</sup>])

図12の写真より、大気中では、 $F_L = 90.6[mJ/mm^2]$ の状態でもレーザークリーニングを行っても、塗装をほとんど除去することができていないのに対して、微粒子状の水を噴霧しながらレーザークリーニングを行うと、4.2.2で明らかになったフルエンスが $F_L = 71.9[mJ/mm^2]$ 以上で、レーザークリーニング促進効果が現れている。写真を見ても、塗装はある程度残っているが綺麗にクリーニングされていることがわかる。また、図13の断面曲線図より、大気中でクリーニングを行った場合は、試料表面が荒れているだけで塗料がほとんど除去されていないのに対して、水を噴霧することにより、除去量の増加とともに母材の損傷を抑えることができていたこともわかる。そ

の理由としては、水をはじく塗料表面では水は微粒子状で存在し、レーザークリーニング促進剤の効果をもたらす、塗料が除去され木材(母材)が露出すると水が木材に浸透し、それによって木材のレーザーアブレーションしきい値を高め、木材表面の損傷を防いでいると考えられる。また、水を噴霧することによりレーザーアブレーションによる発光現象や、プラズマ発生が抑えられると同時に、水の流れによる除去物の掃除効果も同時に得られた。

#### 4.3.6 水を噴霧することによる母材(木材)の損傷防止剤としての効果

水の母材(木材)の損傷防止剤としての働きを確認するため、楕円レンズ(焦点320mm)を用いて、大気中では母材が損傷してしまう $F_L=90.6[mJ/mm^2]$ でレーザークリーニングを行った。このときステージの移動速度は $v=0.5[mm/s]$ 、照射間隔50[ms]に設定した。クリーニング結果の写真を図14、断面曲線図を図15に示す。

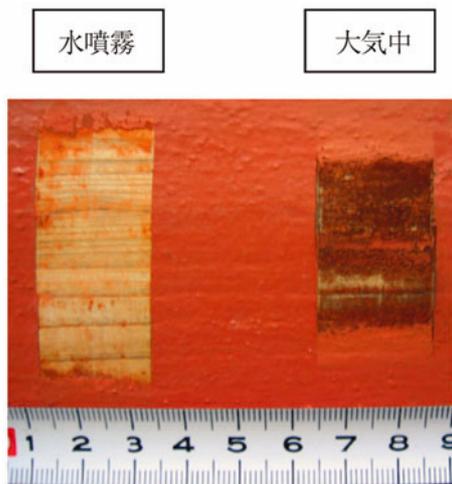
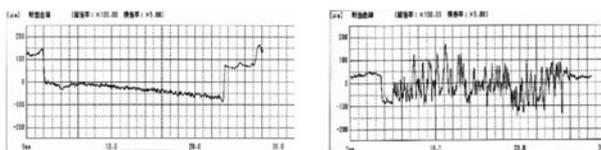


図14 水の損傷防止剤としての効果1



(a)水噴霧

(b)大気中

図15 水の損傷防止剤としての効果2

図14、図15より、水を噴霧することにより母材の損傷を最小限に抑えることができていることがわかる。よって母材(木材)の損傷防止剤としての効果をもたらしているといえる。

以上の結果により、母材が木材のような水を吸収しやすい材料の場合、水噴霧を行いながらレーザークリーニングを行うと、母材を傷つけずに塗装のみを剥離するレーザークリーニングには有効であると思われる。また、水が最もレーザークリーニング促進効果を持っていることもわかった。

## 5. 結 言

実験結果を要約すると次のようになる。

- 1) 微粒子状の水を噴霧する場合、フルエンスがある一定以上の値にならないとレーザークリーニング促進効果を発揮しない。
- 2) 微粒子状の水を噴霧する場合、噴霧量が少ないと試料が黒ずんでしまい、多いとレーザーアブレーションが生じず、塗料の除去が行えない。したがって、噴霧する水の量の調整が重要である。
- 3) 微粒子状の水を噴霧する場合、噴霧する角度は $30[^\circ]$ 、 $45[^\circ]$ の様横方向から噴霧することにより、適度な水の流れが生じ、微粒子状の水が常に同じような状態で試料表面に噴霧される。それによって、試料表面上の水の層が厚くなるのを防ぎ常に同じ状態でクリーニングを行うことが可能になる。
- 4) 木材の塗装を除去する場合、塗装除去が完了し、木材が露出した部分に水が浸透し、木材のレーザーアブレーションしきい値が高まり、母材の損傷を抑える効果がある。
- 5) 微粒子状の水を噴霧することによりレーザーアブレーションによる発光現象や、プラズマ発生が抑えられると同時に、水の流れによる除去物の掃除効果も同時に得られる。

今後は噴霧する水の流速や粒子径なども考慮し、レーザークリーニングを行うにあたっての最適な条件をさらに明確化する必要がある。

## 参考文献

- (1) 佐藤俊一, 清水幸喜, 惣万芳人: レーザの表面浄化・表面除去技術への応用, OPTRONICS, No.7, P187 (1996)
- (2) 平尾大輔: 文化財汚染洗浄に対するレーザー応用, 文化財保存修復学会講演要旨集, Vol.19, P88 (1997)
- (3) 東郷先, 山本真也, 紺野将司, 阪部俊也: 予備励起によるレーザークリーニングの研究, 日本機化学会関西学生会平成14年度卒業研究発表講演会 前刷集 ('03.3) P14-14

- (4) D. M. Kane and D. R. Halfpenny : Reduced threshold ultraviolet laser ablation of glass substrates with surface particle coverage: A mechanism for systematic surface laser damage, J. of Applied Physics, Vol.87, No.9 (2000)
- (5) 野崎聖和, 渡部武弘, 松坂壮太 : YAG レーザ高調波によるシリコンマイクロ三次元加工, 2003年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, P392
- (6) 阪部俊也, 山本真也, 紺野将司 : 水噴霧によるレーザークリーニング促進に関する研究, 精密工学会2003年度関西地方定期学術講演会講演論文集 P17
- (7) 大竹祐吉 : レーザの使い方と留意点, オプトロニクス社, P226 (1986)
- (8) 中井貞雄 : レーザプロセッシング, 日経技術図書, P19,34,100 (1990)

