

超音波洗浄とソノルミネセンス

崔 博 坤 〈明治大学理工学部〉

皆さんの実験室には、必ずと言ってよいほど超音波洗浄器が置いてあると思う。試料や部品などを洗浄するのに超音波洗浄器は欠かせないものになっている。日常的にも、メガネ、アクセサリ、指輪、義歯などの洗浄に使われている。産業用にも頻繁に使用され、特に半導体産業で果たす役割は非常に大きい。ところで、超音波洗浄器からビービーといううるさい騒音が出ているのにお気づきだろうか。超音波は聴こえないほど高い音なのに騒音が聞こえるのは何故だろうか。可聴音の周波数上限は20 kHzと言われているが、熟年になると高い音が聴こえにくくなる。筆者の場合は上限が13 kHzにも下がってしまった。そんな私でも耳に障るのだから若い人はどれほどうるさく感じているだろうか。市販の超音波洗浄器で使われている周波数は24 kHz、40 kHzなどである。もし、これらの超音波が空中に漏れでたとしても、人には聴こえないはずである。筆者は長年超音波の研究を行ってきたが、当初この騒音は容器の共振のせいではないかと思っていた。昔はMHzからGHz域の超音波ばかり扱っており、超音波が聞こえるはずはない、と信じ切っていたせいかもしれない。実は超音波洗浄器でものがきれいになるということと、騒音の発生は深いつながりがある。音ばかりでなく、ソノルミネセンスと呼ばれる光も放出しているのである。このような話題を皆さんに提供したい。

1. 音響キャビテーションによる気泡生成

超音波洗浄器を使っていると、水中に気泡が出ていることに気づく。炭酸飲料やビールの栓を開けるときの泡ができるが、これはビン内の圧力が急に減少したからである。

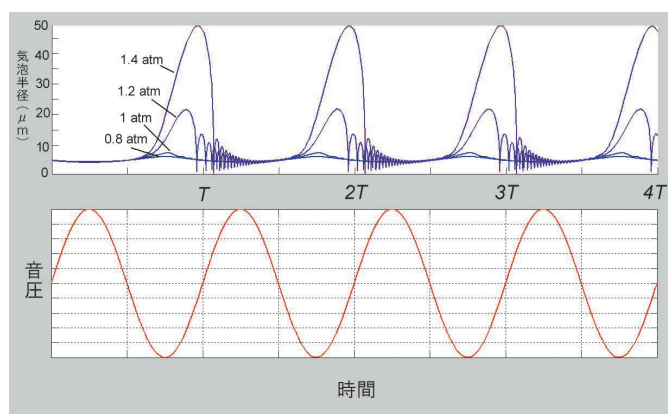


図1 気泡の膨張収縮振動の計算結果。上図は周波数24 kHz、初期半径5 μm 、音圧0.8～1.4気圧での気泡半径の時間変化。下図は音圧の時間変化を表す。Tは音波周期である。

洗浄容器の水中にはゴミや壁についた気泡核があり、音圧のマイナス位相時に圧力が下がると表面張力に打ち勝って気泡が生まれ、さらに膨張する。音圧のプラス位相時には圧力が増加するので、今度は気泡が収縮することになる。気泡はこのように音圧と同期して膨張収縮をくり返す。その間、気泡界面を通して液体に溶けている空気が出入りし、1周期で平均すると気泡内に入る量が多い。そのため気泡は徐々に大きくなり、ついには浮力で上昇し液表面から排出される。音波で作られ膨張収縮振動する気泡を音響バブル (Acoustic bubble) と呼んでいる。水に溶存している空気量を調節してやると、適当なサイズで膨張収縮を長時間くり返すことができる。これは後で述べるシングルバブルソノルミネセンスの条件となる。

気泡振動のエネルギー変換を考えてみよう。音波のエネルギーは、気泡周囲の液体の振動エネルギーとして存在する。そのエネルギーは、気泡界面にかかる圧力と気泡の体積変化の積である仕事に変換される。気泡は1 μm 以下の大きさにまで収縮される (体積でいうと1/1,000以下) ので、ミクロな領域に音波エネルギーが集中されることになる。その過程は断熱圧縮なので気泡内部は瞬間的に数千度、数百気圧の高温高压状態となる。これが気泡振動を通してのエネルギー変換機構である。圧力変化に伴って気泡径がどのように時間変化するかを計算した例を示そう。図1は、超音波による4周期分の音圧変化 (図1下側) と気泡半径の時間変化 (図1上側) である。計算は、気泡の表面張力や液体の粘性・圧縮率などを考慮している。超音波周波数は24 kHz、気泡初期半径 (音波がないときの気泡半径) は5 μm で、音圧は0.8～1.4気圧の範囲である。音圧が小さいときは気泡半径もsin関数的に変化するが、音圧が大きくなると様相が変わる。膨張時は液体を押しやる方向なので比較的ゆっくり最大50 μm (音圧1.4気圧のとき) まで膨らみ、収縮時は気体を圧縮する方向なので急激に最小0.6 μm 程度まで小さくなる。そして最小径を過ぎた後、何回かバウンドする。外力である音圧と半径変化の間には位相ずれが生じている。気泡振動は、ある液体質量と気体圧縮率 (ばね定数に相当) からなる振動系を超音波で強制振動させているということである。

2. シングルバブルソノルミネセンス

上のような膨張収縮振動を観測するには、1個の気泡を静止させることが必要である。超音波振動子を接着した円筒または球形フラスコに、真空ポンプを使って脱気した純

水を入れておく。汲置きの水は空気がほぼ飽和しているので飽和量の20-40%に調整する。水中に微小なニクロム線を入れておき、それを加熱して気泡を発生させる。音圧約1.5気圧の超音波を印可しておく、気泡はフラスコ中にできた定在音波の腹の位置にトラップされる。こうすると、単一気泡が同じ位置で数分以上膨張収縮をくり返し、最小半径になったとき発光も見られるようになる。音波周波数や音圧、脱気度の条件を合わせれば1時間以上も安定に発光する。これがシングルバブルソノルミネセンス (SBSL) とされる現象である。この気泡振動は非常に規則的に起こるのでストロボ技術を使って簡単に影絵を撮ることができる。その気泡の膨張収縮振動の様子を図2に示す。気泡が徐々に大きくなって急激に収縮する様子が写真からわかる。このときの気泡半径の変化は、図1の計算結果と非常に良く合う。ちなみにこの発光現象は、はじめ1962年に吉岡らが日本音響学会で発表した。1990年になってGaitanらが発光に最適な周波数、音圧、脱気度を詳細に研究し、“Star in a jar”と言われて一躍世界の注目を浴びることになった。余談であるが、“Chain Reaction”という映画(20世紀Fox社、キアヌ・リーブス出演)が1996年に作られている。ある大学院生がエネルギー革命の可能性を秘めたソノルミネセンス装置を作り、それを狙ったFBIの陰謀に巻き込まれる、というサスペンス映画である。ソノルミネセンスに際して気泡内高温のため水がOHとHラジカルに分解され、H同士が反応して水素が発生する。その水素ガスが新エネルギー源として注目されたのであろう。映画としての評価はもう一つであったが、このような新技術ネタを直ぐさま映画化するのはアメリカならではである。残念なことに、水素発生量はごくわずかなのでエネルギー源としては役に立たない。

さて、発光の原因を考えてみよう。気泡内温度・圧力が上がる機構として、二つの説がある。一つは気泡収縮の最終段階で断熱圧縮が起こると考えたモデルで、最大温度が約20,000 Kになる。実際には気泡内に水蒸気があるので、水分子分解などの吸熱化学反応によって温度はもっと下がる。しかし、10,000 K近くの高温になることは発光スペクトルの実験結果から見て間違いない。そのような高温環境

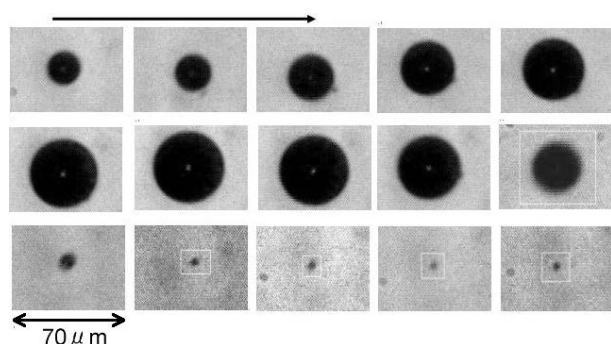


図2 徐々に膨張し、急激に収縮する気泡のストロボ写真。気泡は超音波周波数40 kHzでこの振動をくり返す。フレーム間隔は1 μs。

下では気泡内の酸素、窒素は反応して硝酸、亜硝酸、過酸化水素などになり液体中に溶け出してしまう。しかし、空气中に1%弱存在するアルゴンは気泡内に残り、高温のため一部プラズマ化する。アルゴンのイオン化エネルギーは約16 eVと大きいのでイオン化するのはごく一部である。Ar⁺と電子が生成し、電子が減速してエネルギーを放出する際、紫外から赤外まで連続したスペクトルをもつ制動放射光を出す。これが、気泡内が一様に高温になるホットスポット説である。¹⁾

もう一つの有力な説が衝撃波説である。気泡界面が収縮する際の速度が非常に大きいと、気泡内高温ガスの音速を超え衝撃波が発生する。このモデルによると100万 K近い温度が予想される。発光はやはり電子の制動放射による。この説に基づいて、キャビテーション気泡内で核融合(D-D反応)が観測されたという報告が2002年に出た。しかし、その後の追実験では確認されなかった。最近東北大学のグループは、音響キャビテーション下の液体Liに重陽子を照射しD-T反応が加速された、と報告している。²⁾ 水からのソノルミネセンスは暗い環境でようやく見える微弱な光であるが、濃硫酸やリン酸中では非常に明るい発光が観察されている。また、硫酸中でアルゴンイオンなど高エネルギーの線スペクトルが発見されたことから、ホットスポット説では説明できないとされ、衝撃波説が見直されている。³⁾ 気泡内がどれほどの極限状態に達するのか、いまだに議論が続いており、興味が尽きない。

3. マルチバブルソノルミネセンス (MBSL)

超音波洗浄器の中では、多くの音響バブルが存在している。気泡が膨張収縮振動していると周囲に音波を放出するので、まわりの気泡からの影響によって気泡運動のダイナミクスが大きく異なってくる。つまり、気泡同士の合体や分裂、集団運動などが生じ、非常に複雑になる。これが上述のシングルバブルと異なるところである。⁴⁾

図3を参照しながら音響バブルの一生を考えてみる。気泡核に溶解ガスが入り込み、小さい気泡が成長する。(整流拡散)これを図では「成長気泡」と記してある。その一部

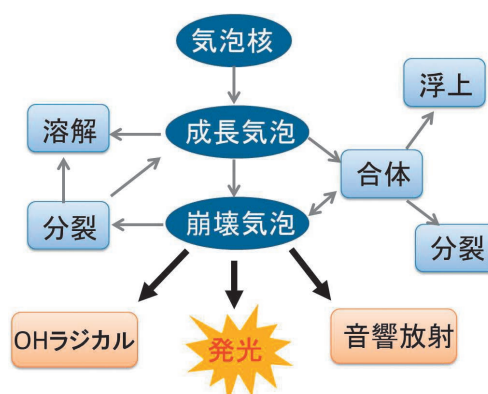


図3 音響バブルの一生。

はさらに成長して、激しく膨張収縮振動する「崩壊気泡（崩壊と言っても潰れて消えるわけではない）」になる。また「成長気泡」の一部は液体に溶解して消滅し、一部は気泡同士で合体して「崩壊気泡」になる。「崩壊気泡」になっても振動が激しいため非球形の振動を引き起こしやすく、分裂して小さい気泡になるものもある。また、気泡同士で引力が働きクラスターを作ることもある。「崩壊気泡」の内部は高温高压になるので、水分子が分解されてOHラジカルができたり、発光したりする。活性酸素の一種であるOHラジカルは気泡内から液体側に溶けだし、気泡周囲にある物質に化学作用を及ぼす。また、気泡振動により周囲液体に圧力波を放射する。気泡の運動エネルギーの大部分はこの音響放射（Acoustic emission）として消費される。OHラジカルの放出や音響放射は、超音波洗浄に重要な役割を果たしている。「ソノケミストリー」と呼ばれる分野では、OHラジカルの化学作用や気泡内の極限反応場を利用して、有機・無機合成、有害化学物質の分解、殺菌などが盛んに研究されている。⁴⁾

マルチバブルソノルミネセンス（MBSL）写真の例を紹介しよう。発光実験には溶存ガスが重要である。空気よりアルゴンなどを飽和した方が発光しやすい。断熱圧縮説によれば気体の比熱比のべき乗で温度が決まるので、比熱比の大きい希ガスの方が発光に有利である。図4に、純水からのMBSL(a)と界面活性剤であるSDS（ドデシル硫酸ナトリウム）水溶液からのMBSL(b)を示す。円筒形フラスコの底に振動子を接着し、周波数150 kHz、音響パワー20 Wの超音波を水面に向けて照射している。超音波洗浄器と比べると周波数は高いが、パワーは同程度である。水では(a)のように青白く発光する。スペクトルを測ると、300–350 nmを最大として赤外域まで広がる広帯域成分、そして310 nmにピークをもつOHラジカル線が観測される。(b)のSDS水溶液では、水で見られる青白い発光に加えてNaによるオレンジ発光が見られる。

図5は、角型の容器にNaCl水溶液（濃度2 M）を入れ、同様に発光写真を撮ったものである。この場合はほとんどオレンジのNa原子発光であるが、青白い連続成分もわずかに見られる。図4と5では発光分布が異なっている。これは、円筒容器と角容器での3次元定在波モードの差を反映している。発光気泡は定在音波の音圧腹にトラップされやすい性質があり、図4のように筋状に発光が見える。容器上部から観察すると、円筒モードを反映して同心円状に見える。図5の角容器では音圧腹がメッシュ状に形成されていることを反映している。ただし、音圧を大きくしていくと発光気泡が徐々に音圧節方向に移動していくので、図5(b), (c)に見られるように分布がぼやけてくる。なお、これらの写真は一眼レフカメラを使い露光時間3–5分で撮影したものである。その間、気泡は激しく動き回っているので、短い露光時間でとれば別の様相が見える。発光のビデオ映像を<http://youtu.be/gEqSaSiB1hE>に載せたので興味

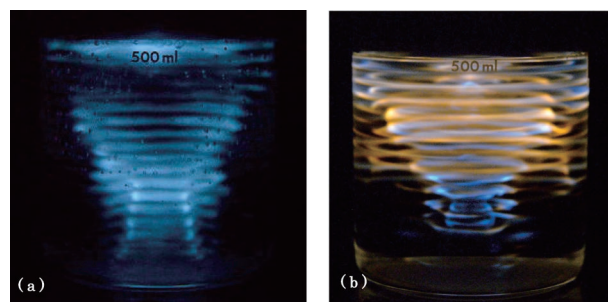


図4 円筒フラスコ内でのソノルミネセンス写真。試料は(a) 水、(b) 濃度10 mMのSDS水溶液である。フラスコ底から水面に向かって150 kHzの超音波を照射。発光する気泡が定在波の腹にトラップされるため、縞状に光って見える。(b)はY. Hayashi and P.-K. Choi: Ultrason. Sonochem. **23** (2015) 333より引用。Copyright (2015), Elsevier Publishing.

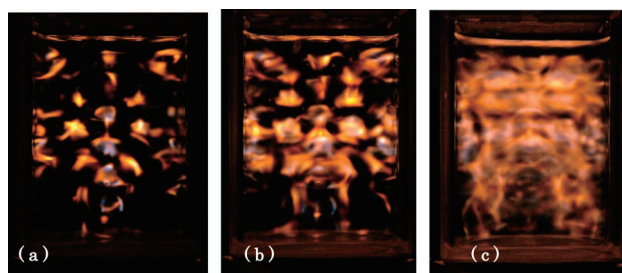


図5 NaCl水溶液を入れた角柱容器中でのソノルミネセンス写真。周波数は約100 kHz。オレンジはNa原子(589 nm)からの発光。写真(a)は超音波強度が弱い場合で、3次元定在波の腹に気泡がトラップされている。(b)から(c)と徐々に超音波が強くなるにつれてトラップ位置が節方向にずれるため分布がぼやけている。

のある方はご覧いただきたい。

オレンジはNa原子からの発光(589 nm)である。水中に存在する Na^+ イオンがどのように還元されどこで光るのか、長い間論争があったが、Na発光は気泡内ガス相で起こることが明らかになっている。図2で見た気泡振動は球形であるが、マルチバブルの場合は非球形にも振動し、周囲液体がナノサイズの液滴となって気泡内に入り込む。気泡合体や分裂のように気泡形状が複雑になるときにも液滴が同様に入り込む。すると、液滴は気泡崩壊時の高温により蒸発し、 Na^+ イオンが還元されて励起状態にまで至る。発光スペクトルの幅やシフトから気泡内密度が得られている(標準状態の数十倍以上)。

SDS溶液の場合は、水中でドデシル硫酸イオンと Na^+ イオンに分かれるが、前者は疎水性のため気泡界面に吸着し負に帯電する。すると Na^+ は帯電した気泡周囲に引き寄せられ、気泡周囲では濃度が大きくなる。そのため、NaCl溶液に比べて1/100以下の濃度で同等の発光量を示す。

4. 気泡動力学と超音波洗浄

話を気泡運動の方に戻そう。気泡が多数存在するとき、気泡間相互作用のため運動が複雑になり、いろいろなパターンを作ることが知られている。⁵⁾ 20–30 kHzの周波数で典型的に現れるのが図6に示す「クラゲ」と呼ばれる気泡群である。図の中心部から気泡が発生し、上下方向に分

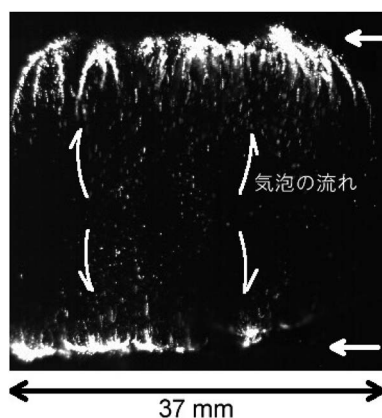


図6 26 kHz, 13 W のとき、レーザー散乱で観測されたクラゲ状気泡群。

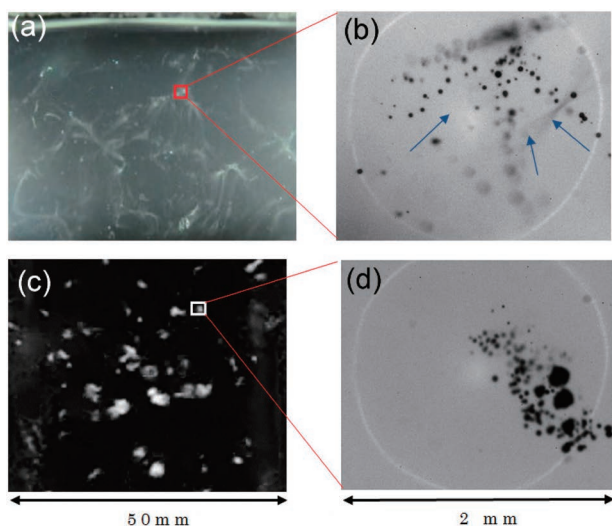


図7 82 kHzでの気泡運動。音響パワーが小さい場合 (11 W) は、(a) のように気泡が音圧腹に沿って高速で動き回っている。パワーを19 Wに上げると(c)のように気泡がクラスターを形成する。(b), (d) は(a), (c)の微小域を高速度 (1 M fps) で撮影。

かれてそれぞれ水平矢印で示した線上に収束するように運動する。音圧をさらに上げると気泡群は小さい塊にまとまってクラスターを形成する。図7は、周波数82 kHzでの気泡写真(a), (c)と、それぞれに対応する拡大して高速度撮影した影絵写真(b), (d)である。(a)では、音圧の腹部を気泡が高速に周回している。それを100万コマ/sで微細に観察すると、(b)のように最大径40 μm ほどの気泡群が蜘蛛の巣状に運動していることがわかる。これをストリーマと呼んでいる。この状態から音圧を大きくすると、気泡が(c)のように球状の塊に変化する。これを高速度撮影すると(d)のような数十の小さい気泡からなるクラスターが見られ、それが高速で回転しながら移動している。(c), (d)のような運動は市販洗浄器のパワーでは実現できないが、大きな可聴音を出す。

気泡が膨張収縮振動することによって周囲に音波を放出することはすでに述べた。振動が急速に起こると、液体中に衝撃波も発生する。(ソノルミネセンスの項で述べた衝撃波説は気泡内部の話であり、ここでの衝撃波とは異なるこ

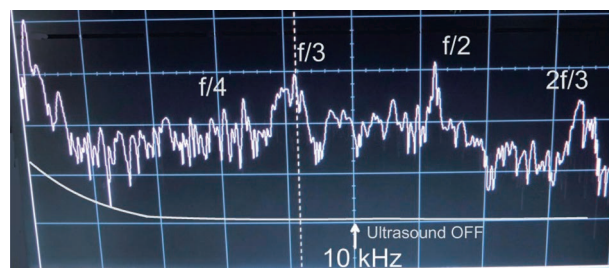


図8 市販超音波洗浄器 ($f=24$ kHz) からの音響ノイズスペクトル。横軸は2 kHz/div, 縦軸は20 dB/div。下側の線は超音波オフのときのレベルを示す。

とに注意) また、気泡近くに洗浄物のような固体壁があるとき、気泡振動の対称性がくずれるため壁に向けて激しいジェット流が生じる。気泡から生成したOHラジカルは汚れのもととなる有機物を分解する。これらが要因となって超音波洗浄が行われるのである。

市販洗浄器から聞こえる騒音をマイクで測り、そのスペクトルをとった結果を図8に示す。基本周波数成分 ($f=24$ kHz) は図では表示されていないが、17 kHz ($2f/3$), 12 kHz ($f/2$), 8.3 kHz ($f/3$), 6.1 kHz ($f/4$), それに1.2 kHz ($f/20?$) などのピークが観察される。さらに特徴的なのは、超音波オフ時と比べて20 dB以上大きい白色ノイズ成分が存在することである。このように種々の可聴周波数成分が現れていることがわかる。 f/n 等の分調波成分は、気泡運動が大きな非線形性をもち、しかも種々の周期の膨張収縮振動していることを示している。白色ノイズは、気泡のカオス振動から生ずるという理論もあるが、気泡の合体・分裂などからも生じ得る。

多数気泡の動力学では同期現象も予想されていて現象的に大変面白いが、複雑なため理論的解析はあまり進んでいない。関係者の皆さんに興味をもってもらえることを期待している。以上のように、超音波洗浄器からの騒音は音響バブルから発するものであることが理解いただけたと思う。洗浄効果を望むならば、ある程度の騒音は我慢してもらうほか仕方がないかもしれない。

なお、掲載写真は林悠一、阿部将吾、八戸速夫、李香福の諸君が撮影したものである。

参考文献

- 1) ソノルミネセンスのReviewとして、M. P. Brenner, S. Hilgenfeldt and D. Lohse: Rev. Mod. Phys. **74** (2002) 425.
- 2) Y. Toriyabe, et al.: Phys. Rev. C **85** (2012) 054620.
- 3) D. L. Flannigan and K. S. Suslick: Nature **434** (2005) 52.
- 4) 崔、他編著:『音響バブルとソノケミストリー』(コロナ社, 2012).
- 5) 気泡運動全般に関して、W. Lauterborn and T. Kurz: Rep. Prog. Phys. **73** (2010) 106501.

非会員著者の紹介

崔 博坤氏: 明治大学理工学部物理学教授。専門は超音波物理学。音響キャビテーション、音波によるソフト物質の硬さ測定に興味あり。

(2015年3月3日原稿受付)