

# 超音波の基礎

## ものづくり基礎講座 (第34回技術セミナー)

東北大学金属材料研究所

水越克彰

mizukosi@imr.tohoku.ac.jp

2013年2月20日

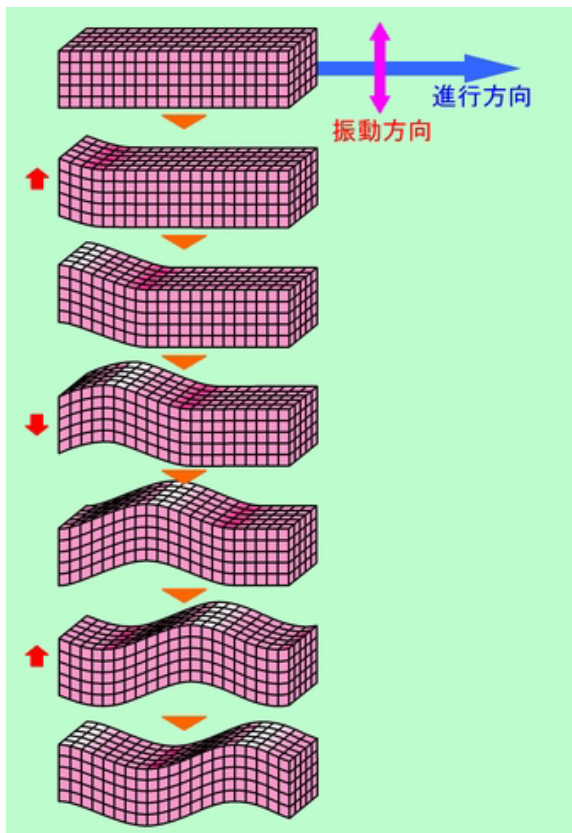
クリエイション・コア東大阪

### 本日の講演内容

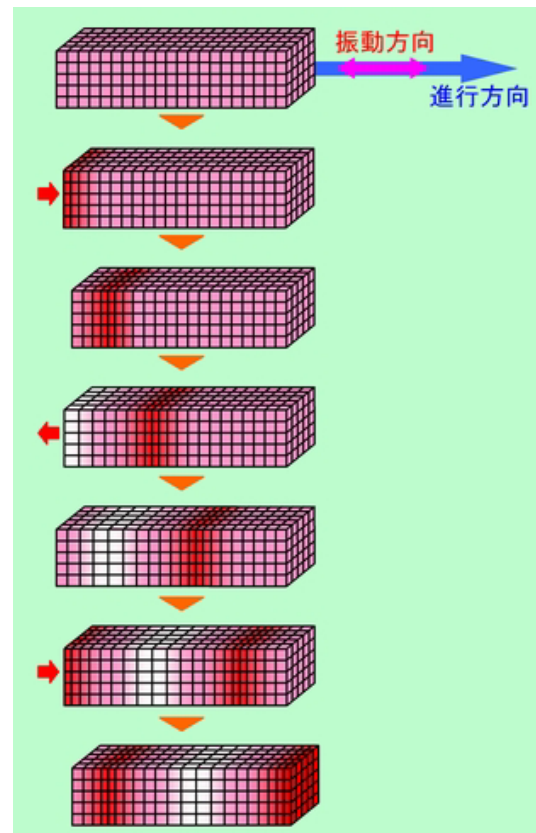
- 1 (超)音波とは何か？
- 2 キャビテーションとはどんな現象か？
- 3 ソノケミストリー:超音波の化学反応への応用

# 音：物体中を縦波として伝わる力学的エネルギー

横波：進行方向が振幅と垂直



縦波(粗密波)：進行方向が振幅と平行

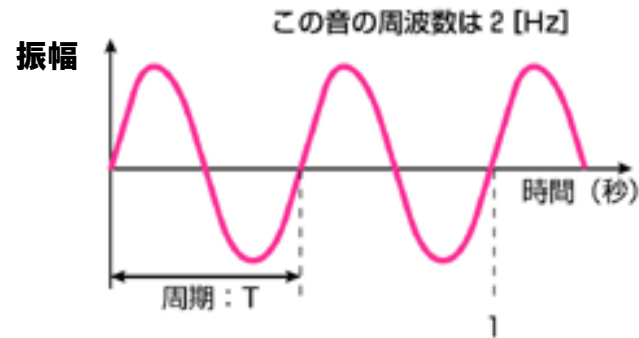


鼓膜が振動→音と認識

# 音波の表し方:周波数と強度

これに波形 (音色) を含めて音の3要素と呼ぶ場合がある

## 周波数



- 高周波数 → 高い音 → 減衰しやすい
- 低周波数 → 低い音 → 減衰しにくい

疎密波である縦波は、横波として考えると、周波数や波長について理解しやすくなる。

## 強度

- 1) 振幅
- 2) 音圧: 一周期間の圧力変化の二乗平均平方根. 単位: Pa.
- 3) 音圧レベル: 音圧の基準値との比の常用対数. 単位: デシベル(dB).
- 4) エネルギー密度: 単位面積を通過する音のエネルギー. 単位:  $W m^{-2}$ .

**超音波: 周波数で定義**  
**人間の耳に聞こえない高い周波数の音(20 kHz 以上)**

# ビートルズと超音波

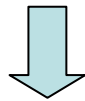


Rolling Stone誌が選ぶオールタイムベストアルバム500

- 1) Sgt. Pepper's Lonely Hearts Club Band (ビートルズ)
- 2) Pet Sounds (ザ・ビーチ・ボーイズ)
- 3) Revolver (ビートルズ)
- 4) Highway 61 Revisited (ボブ・ディラン)
- 5) Rubber Soul (ビートルズ)

P. マッカートニー

“動物用のレコードを作っていない！”



”A Day in the Life”のラストに20 kHzの音を収録



犬笛(dog whistle)

モスキート音 > 17 kHz

中高年以降には聞こえにくい(が、若者には聞き取れる?)

# 超音波の性質

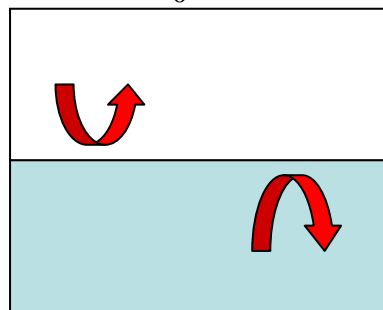
- 高周波数ほど指向性が高い:まっすぐ進む
- 音響インピーダンス $Z_0$ の差が大きい物質の境界面で反射する

$$Z_0 = \text{媒体の密度 } \rho \text{ (kg/m}^3\text{)} \times \text{音の伝播速度 } c \text{ (m/s)}$$

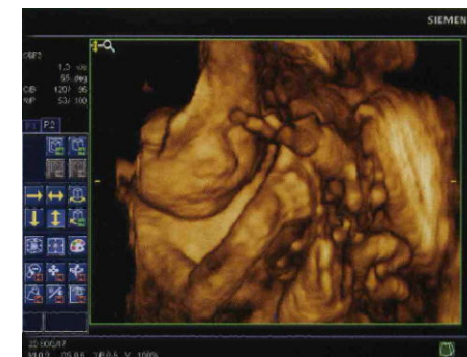
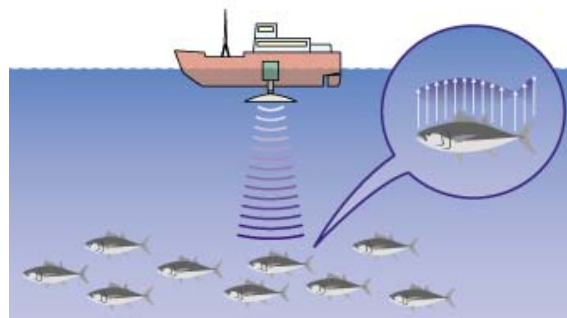
媒体	密度 $\rho$ (kg / m <sup>3</sup> )	速度 C (m / s)	固有音響インピーダンス $Z_0$ (10 <sup>6</sup> kg /m <sup>2</sup> s)
空気(1atm, 0°C)	1.3	330	0.00043
水(1atm, 0°C)	1000	1500	1.5
鋼	7700	5850	45.0
ゴム	950	1500	1.5

“音響バブルとそのケミストリー”(コロナ社) P18

空気  $Z_0 = 0.00043$



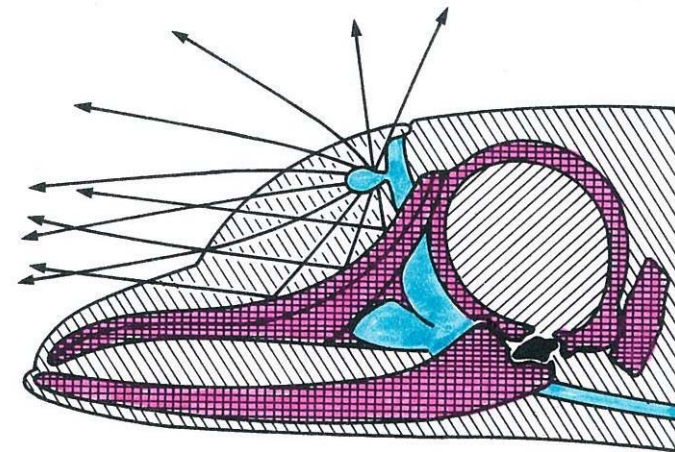
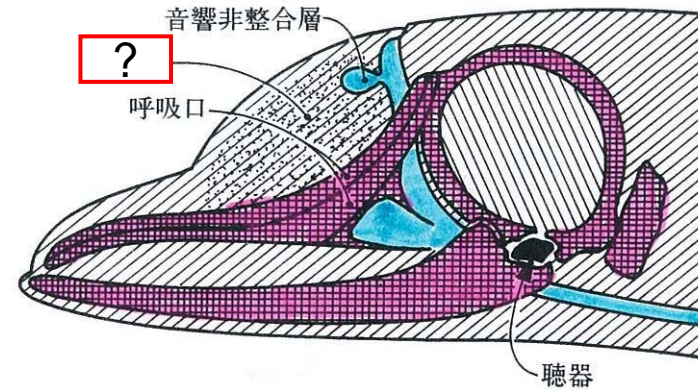
水  $Z_0 = 1.5$



# イルカと超音波



- 2種類の超音波を使い分ける
  - 150 kHz 響測用: 指向性が高い
  - 20 kHz 会話用: 減衰しにくい
- プール底の25セント効果を目隠しして探せる
- 形だけでなく材質も区別できる



図Ⅲ-1 イルカ頭部の模式図

骨部は升目、軟部組織は斜線で示した。白地は空気のある部分、黒は聴器である。上図は各部の名称、下図は探査音の発射の状況である。〔G. フライシャー(1982)より〕

# タイタニック号の沈没と超音波



1912年 タイタニック号が北大西洋上で冰山と衝突し沈没



「水中をみる」ことに対する切実な要求  
しかし電波・光は不適



ポール・ランジュバン(1872-1946)

フランスの物理学者。第一次世界大戦勃発に伴い、国からの依頼で、海中の潜水艦(独軍Uボート)探知技術の開発に着手。1917年、水晶の**圧電効果**を使ったランジュバン振動子を開発し、超音波を発生させることに初めて成功。

師匠ピエール・キュリーの夫人マリと……

# 圧電効果

圧電素子に外力・変形



イオン結晶の分極  
外力を電気に変換

電子ライター



[http://www.kenchiku.co.jp/k\\_techno/pc\\_1-1.html](http://www.kenchiku.co.jp/k_techno/pc_1-1.html)

発電床



<http://eco.goo.ne.jp/education/onescene/039.html>

超音波の受信

## (逆)圧電効果

圧電素子の変形  
電気を仕事に変換  
粗密波の発生  
超音波の発生



交流電界印加



# なぜ周波数の高い音が必要か？

$$A = \frac{1}{2\pi f} \sqrt{\frac{2I}{Z_0}}$$

A: 振幅(m)

f: 周波数(1/s)

I: 強度(W / m<sup>2</sup>)

Z<sub>0</sub>: 媒質の音響インピーダンス

$$\text{最大粒子速度 } \alpha_{\max} = (2\pi f)^2 A$$

水中で1気圧の音圧の発生に必要な振幅A、ならびにそのときの粒子加速度αは

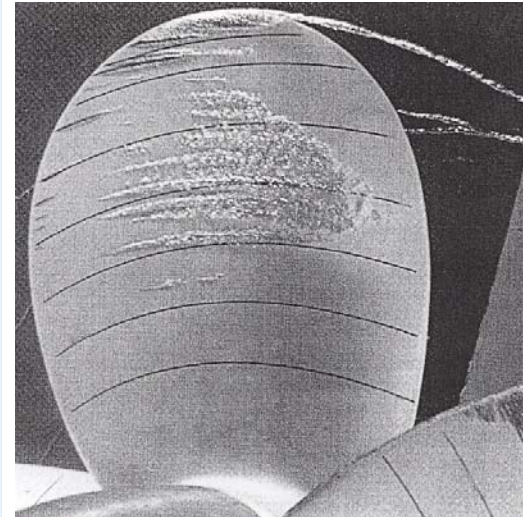
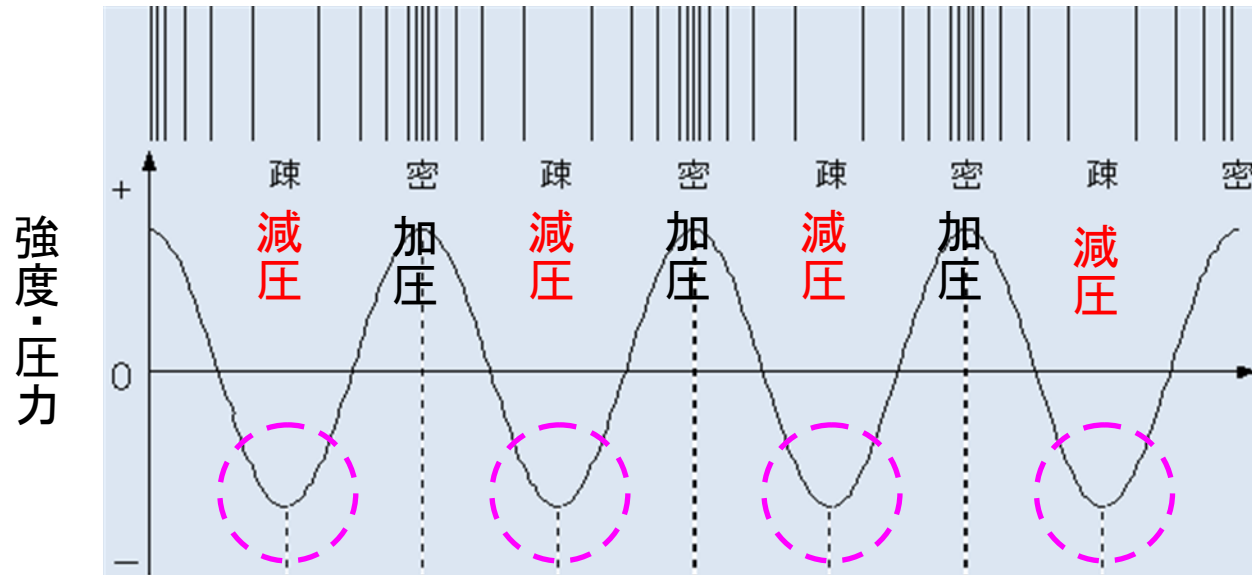
	振幅	加速度
0.2 kHzでは	56 μm	9 G
2 kHzでは	5.6 μm	90 G
20 kHzでは	0.56 μm	900 G
200 kHzでは	0.056 μm	9000 G

※ I = 0.35 W / cm<sup>2</sup>

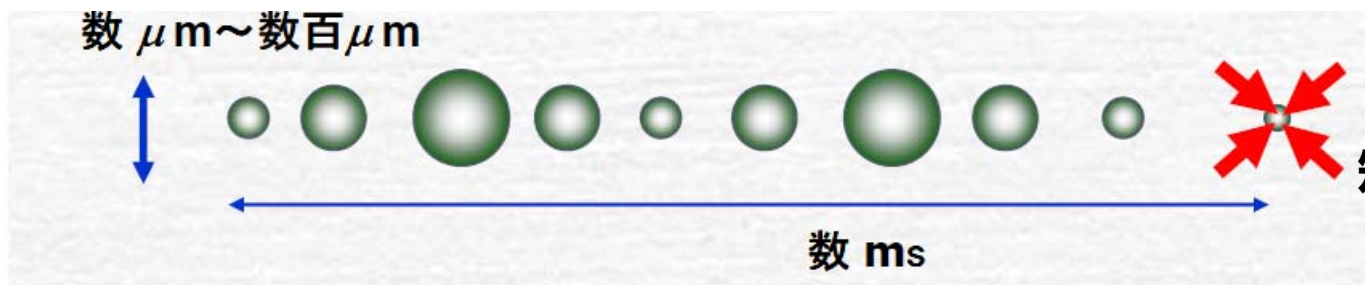
周波数fが高いと、  
小さい振幅Aでも高い強度Iが得られる  
非常に大きな加速度αが得られる  
→ 様々な分野への超音波の応用

# 音響キャビテーション

流体力学的キャビテーション  
スクリーンの劣化



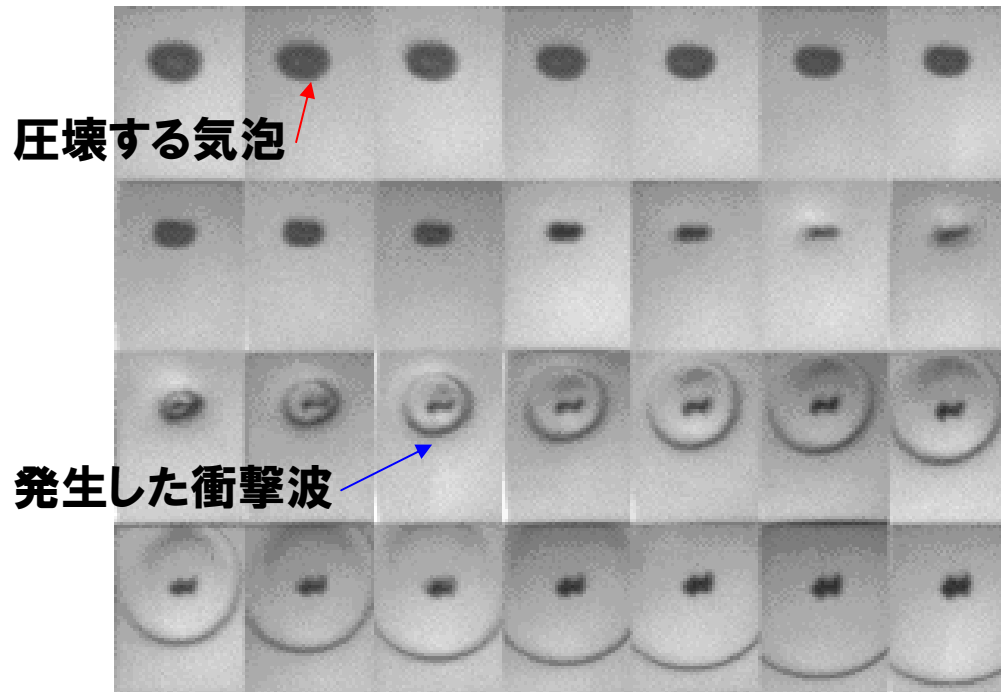
減圧下では溶存しきれないガスが**気泡**を形成する(Henryの法則、炭酸飲料)



**圧壊**

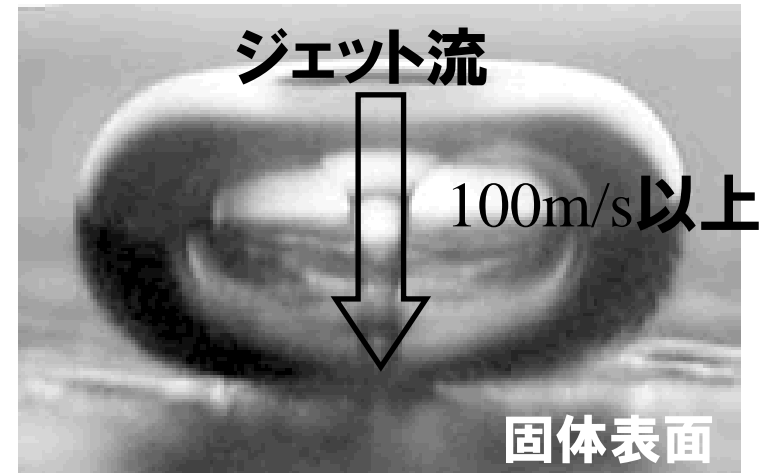
短時間(数 $\mu$ 秒)でしぼむ

# 圧壊時の現象：衝撃波とマイクロジェット流の発生



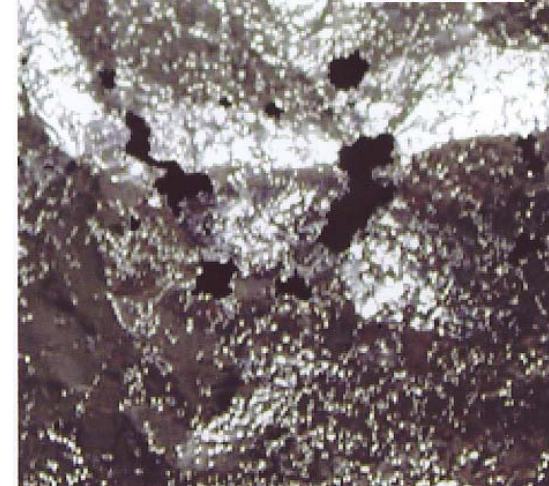
2000万(20 million)フレーム/秒

W. Lauterborn et al., Annalen der Physik 4 (1995) 26-34.



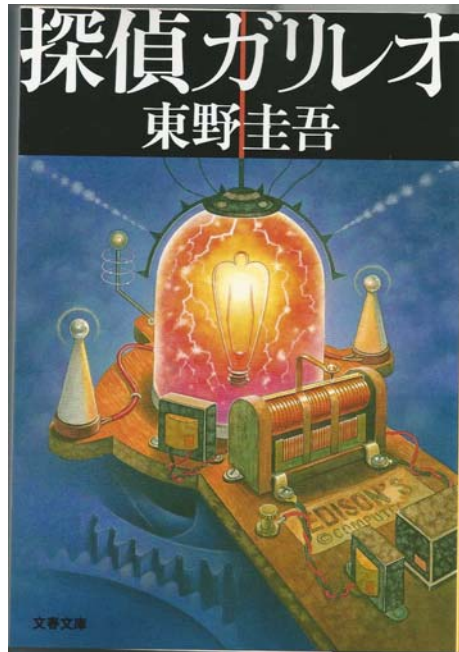
<http://www.fb-chemie.uni-rostock.de/ess/image-sono/surfacecavitation.anim.gif>

超音波照射したアルミホイル



超音波洗浄等を利用

# 超音波による殺人？



「探偵ガリオ」(東野圭吾)「壊死る(くさる)」より

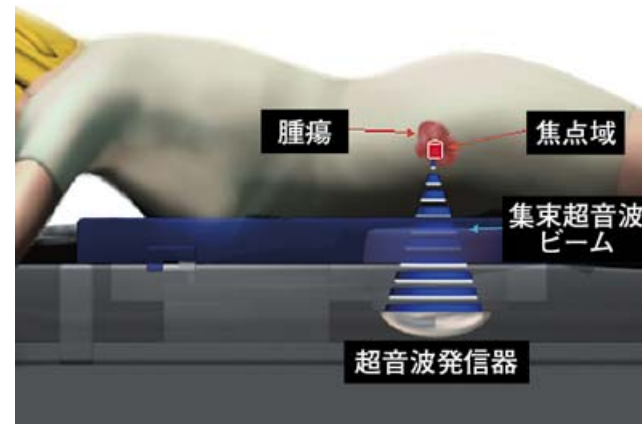
遺体の胸部に不自然な痣、単なる心臓麻痺か・・・・・・・・

「超音波は水中を伝わる時、負の圧力を生じて、水中に空洞や気泡が発生する。

圧力が負から正に変わる瞬間、これらの空洞は消滅するんだが、その際、強烈な破壊作用がある。」

「強烈な超音波振動は心臓の神経を麻痺させた。」

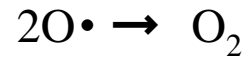
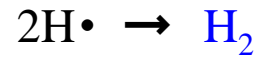
集束超音波法：深部の病巣を熱的に破壊



2-3時間の照射が必要。乳がん、前立腺がんの効果 12

# 圧壊時の現象：ラジカルの発生と発光現象

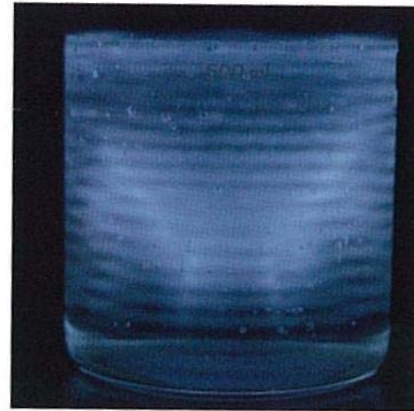
## 水への超音波照射



大気雰囲気での照射では溶存気体  
( $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ )とも反応する

→ 硝酸イオン、亜硝酸イオンの生成

→ pH低下



(a) 円筒ビーカー中 (151 kHz)



(b) ホーン型振動子を使った場合  
(24 kHz)

水のマルチバブルソノルミネセンス “音響バブルとソノケミストリー”(コロナ社)

ソノ(sono)ルミネッセンス：  
気泡内気体のプラズマ化に起因する

**高エネルギー反応場が発生**

# 圧壊時の気泡内の温度は？

気泡にはシングルバブル(SB)とマルチバブル(MB)がある

## 実験による実効温度測定

MB:揮発性金属カルボニルの配位子置換反応の温度依存性 Suslickら, J.Am.Chem.Soc., 108 (1986) 5641.	5,200 K
MB:シリコン油スペクトルのC <sub>2</sub> 線の形状 Flintら, Science, 253 (1991) 1387.	5,075 K
SB:Arの特性スペクトル Flanniganら, Nature, 434 (2005) 52.	15,000 K相当

→ MBの場合は5,000 K前後の報告例が多い

## 計算機シミュレーション

気泡内の衝撃波の有無、気泡内の溶媒の量・分布・凝縮率などの前提条件によって  
計算結果はまちまち(7,000~20,000 K)

→ 得られた温度の解釈は容易でない

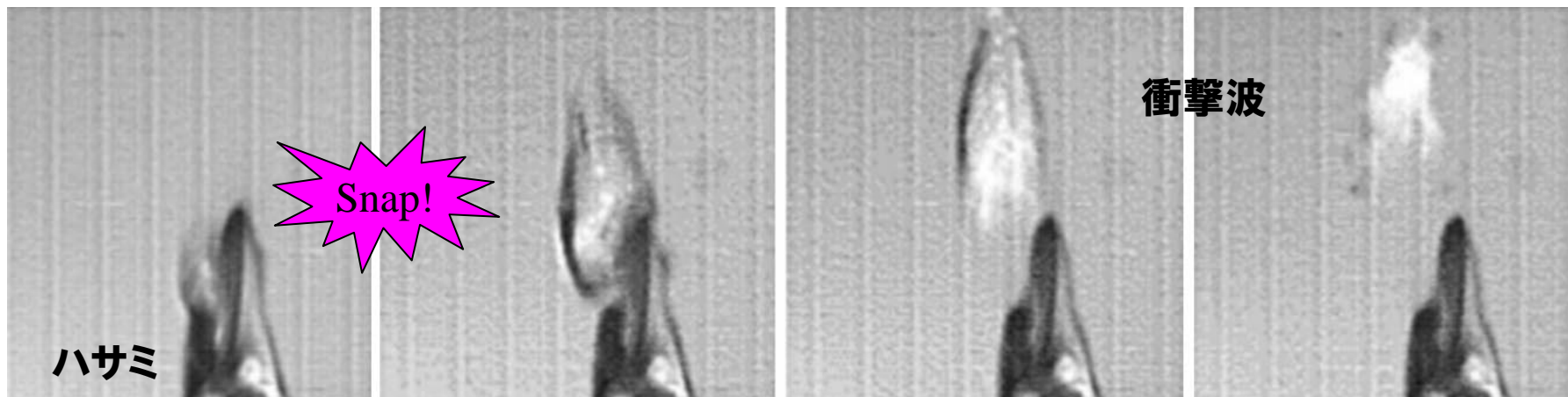
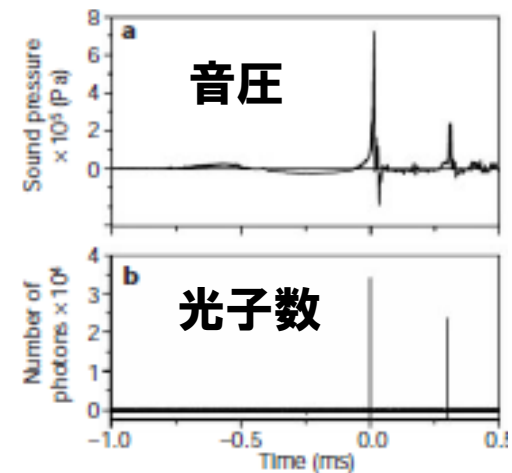
# テッポウエビとキャビテーション



ハサミから繰り出す衝撃波で小魚等を気絶させ捕食する



音圧の上昇と発光がシンクロ



ハサミ

Snap!

衝撃波

キャビテーション発生・圧壊

微かに光る

# 超音波による核融合の可能性は？

1990年 Gaitanによりシングル・バブル・ソノルミネッセンス(SBSL)が報告される(1962年に吉岡、大村が最初に発見とする説あり)

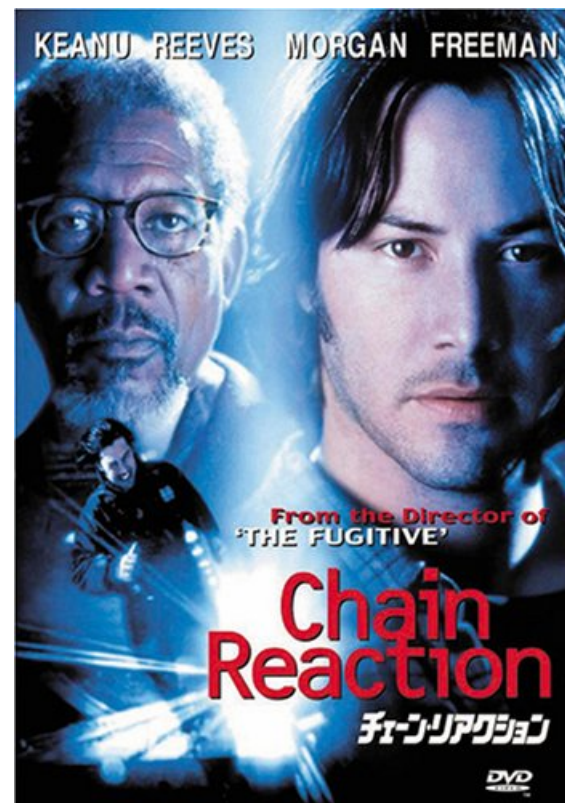
2002年 Taleyarkhanら米露のグループが超音波気泡内での核融合に成功と発表(Science 295 (2002) 1868)

→ 再現性がなく、信憑性を疑問視する声も

2012年 東北大 笠木らが液体金属Li中の超音波キャビテーションで核融合反応が促進されると報告(Phys. Rev. C85 (2012) 054620)

→ 100万Kを超える高温プラズマが得られることは分かったが、気泡内での核融合の証拠については得られず

Chain Reactions (1996)



SBSLを扱った映画



# 化学反応への応用：ソノケミストリー

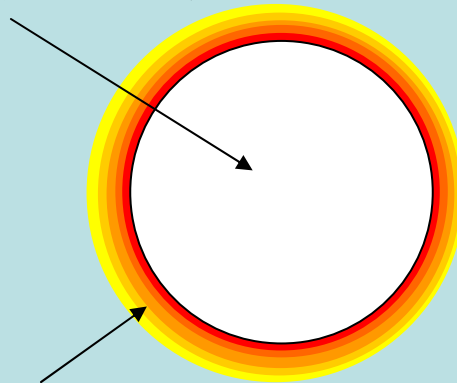
光や熱のように物質に直接作用するわけではない  
溶液に超音波照射 → **高温反応場** → 物質

## I. 気泡内部

数～数十 $\mu\text{m}$ の気相領域  
数千度、数百気圧以上  
揮発性物質の分解、燃焼

## **特異性**

- ・高温・高圧
- ・非定常で局所的
- ・超急加熱・冷却
- ・光・衝撃波の発生



## II. 気・液界面

気泡内部とバルク溶液の中間温度  
ラジカル反応、熱分解反応  
界面活性物質が濃縮

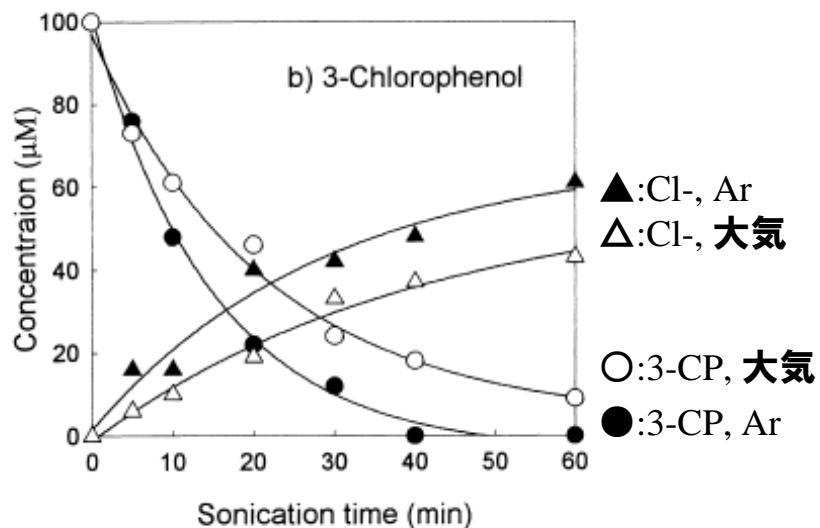
## III. バルク溶液

液相領域  
常温・常圧  
親水性物質がラジカルと反応

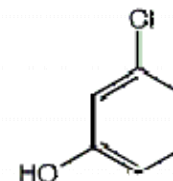
溶質分子の性質によって反応経路は異なる

# 有害物質の分解

## 3-クロロフェノール(3-CP)の分解



### 3-クロロフェノール



染料中間物、殺菌剤、化粧品原料  
 蒸気圧が低く、親水性が高め

↓  
 ハルク溶液中で主にOHラジカルによって分解

### 分解速度

**Ar** > 大気

### 超音波反応場の温度

**Ar** > 大気

$$T_{fin} = \frac{T_{in} P_{fin}(\gamma - 1)}{P_{in}}$$

γ: 比熱比      γ(Ar) = 1.67  
                          γ(大気) = 1.40

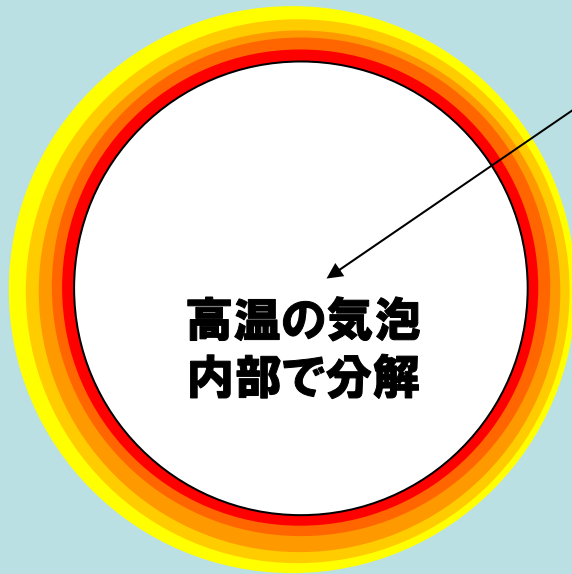
# 超音波反応場で分解可能な有機化合物の例

物質類	化合物名
芳香族化合物	フェノール、クロロフェノール類、ニトロフェノール、ベンゼン、クロロベンゼン、フミン酸、アントラセン など
ハロゲン系炭化水素	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、クロロホルム、トリフルオロトリクロロエタン など
除草剤	アトラシン、アラクロール、クロルプロファム など
殺虫剤	ベンタクロロフェノール、ペンタクロロパラチオン など
染料	リアクティブブルー、アッシドオレンジ、ローダミンB など
界面活性剤	ポリオキシエチルアルキルエステル など
硫黄化合物	二硫化炭素、ブチルルフィド など

## 環境保全技術に応用

# 鉄アモルファス粒子の合成

原子が規則正しく結晶化できないくらい速く冷却( $10^5 - 10^7 \text{ K s}^{-1}$ )する必要がある  
ちなみに赤熱した鉄を水に突っ込むと、冷却速度は $2500 \text{ K s}^{-1}$ 程度



揮発性 $\text{Fe}(\text{CO})_5$

**気泡内部**

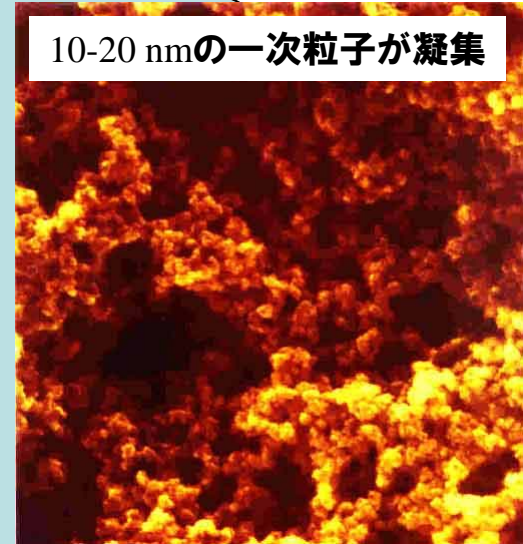
最高温度:  $5200 \text{ K}$

寿命: 数 $\mu\text{s}$

→ 冷却速度:  $10^9 \text{ K s}^{-1}$

→ Feがアモルファス化

10-20 nmの一次粒子が凝集



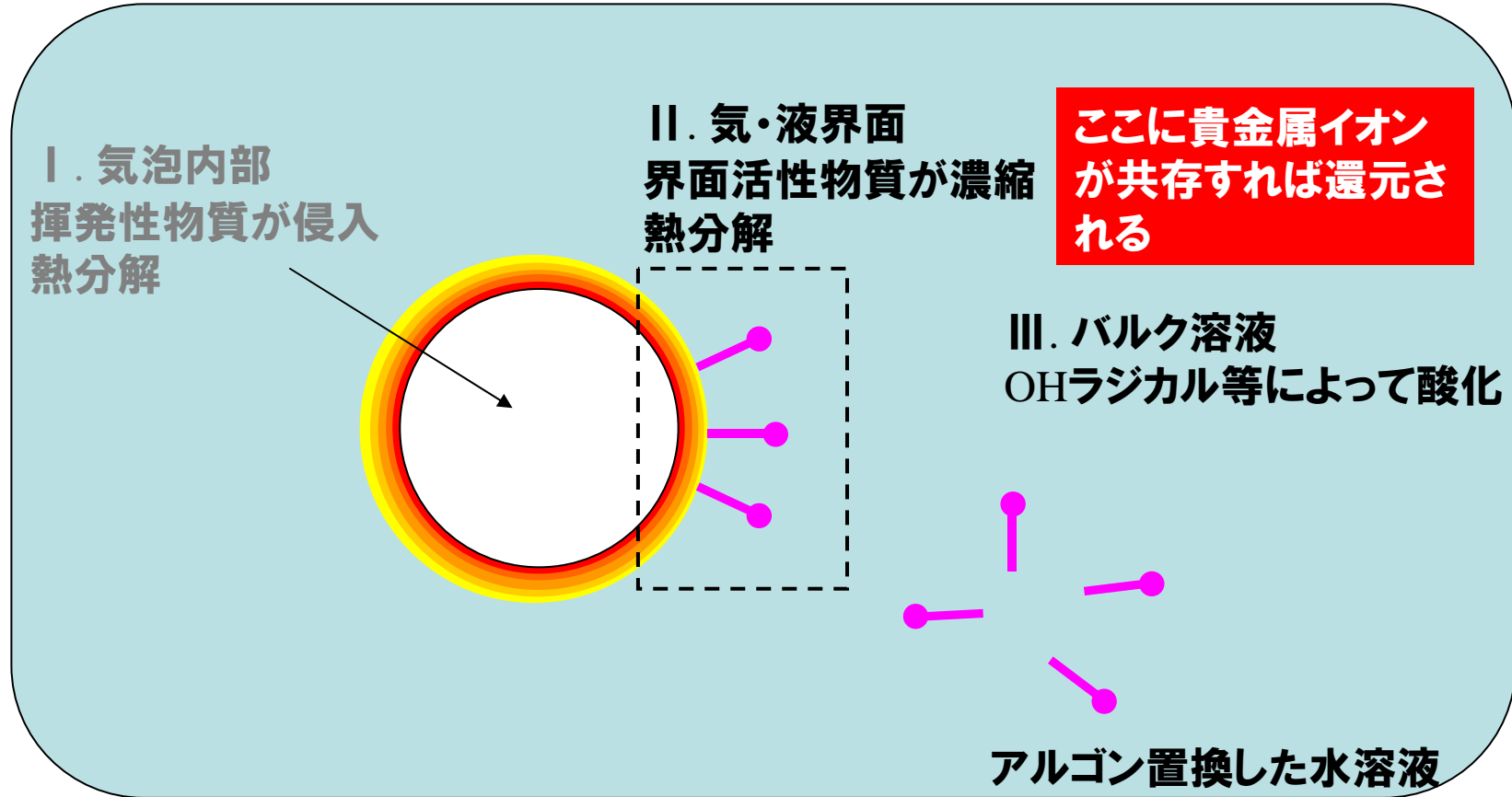
<http://www.scs.illinois.edu/suslick/sonochemistry.html>

アルゴン置換したデカン溶液

生成物はXRD, ED, DSC等でアモルファス鉄と確認

# 貴金属ナノ材料合成への応用

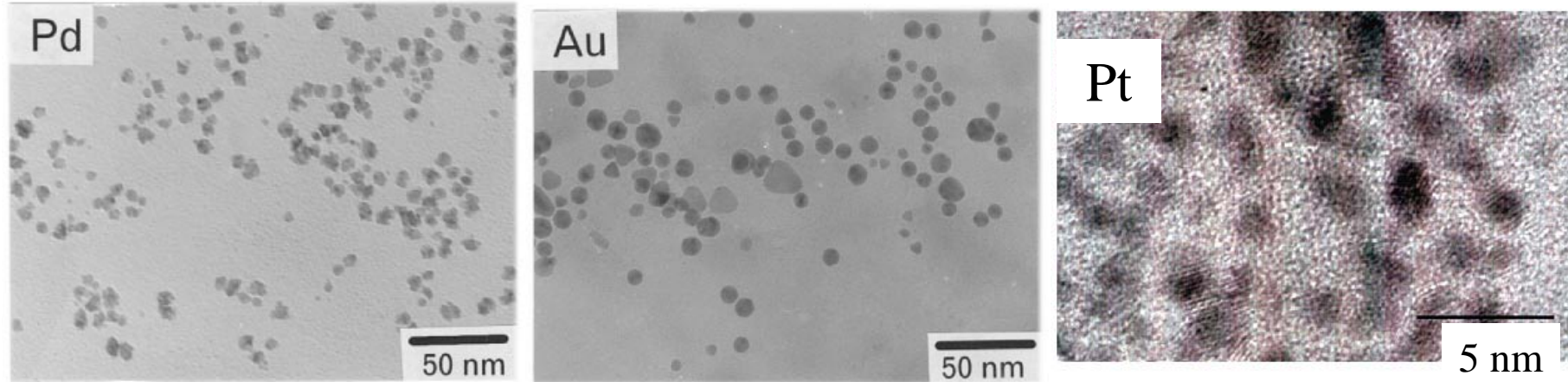
貴金属イオン+界面活性剤 → 超音波 → 貴金属ナノ粒子



界面活性剤  の一部がその場で還元剤に変換される

# 単元貴金属ナノ粒子の合成

貴金属イオン+界面活性剤 → 超音波 → 貴金属ナノ粒子



- 数ヶ月以上凝集せず**安定**
- 水溶液中**で調製
- 還元剤が**in situ**発生
- 反応時間**は数分から**1時間程度**と**短時間**
- 生成速度**を制御可能
- 生成物の粒径**制御が可能

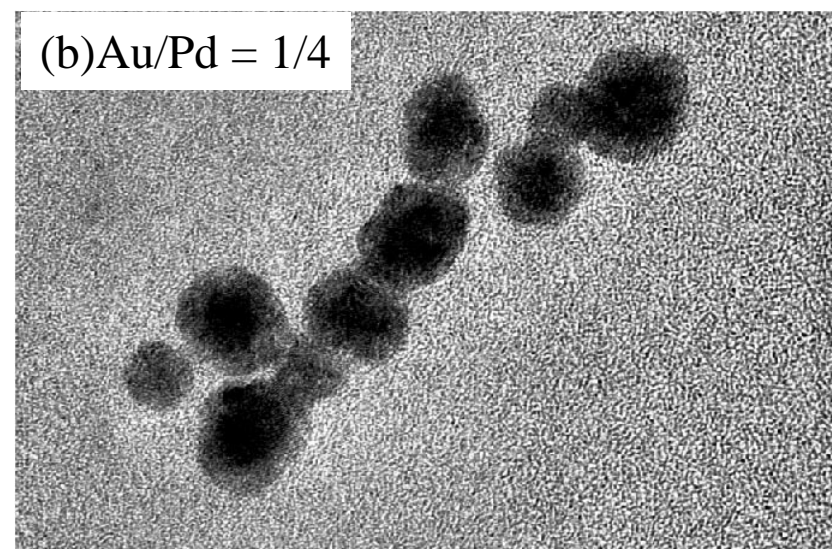
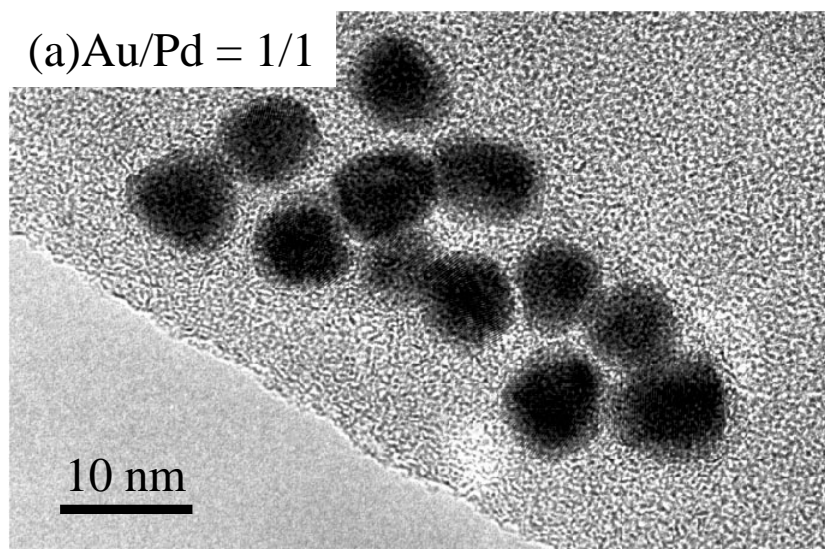
Langmuir, 15(1999), 2733-2737.

Radiation Research, 146(1996), 333-338.

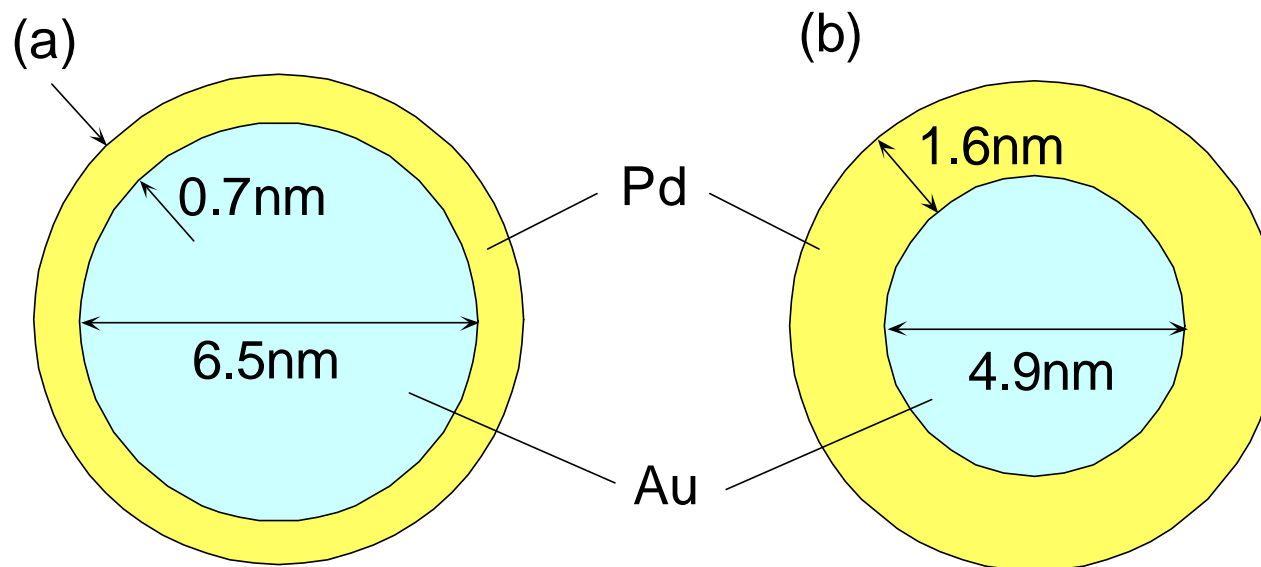
Ultrasonics Sonochemistry, 3(1996), 249-251.

# 合金ナノ粒子の合成

The Journal of Physical Chemistry B, 104(2000), 6028-6032.  
Nanostructured Materials, 12(1999), 111-114.  
The Journal of Physical Chemistry B, 101(1997), 5470-5472.



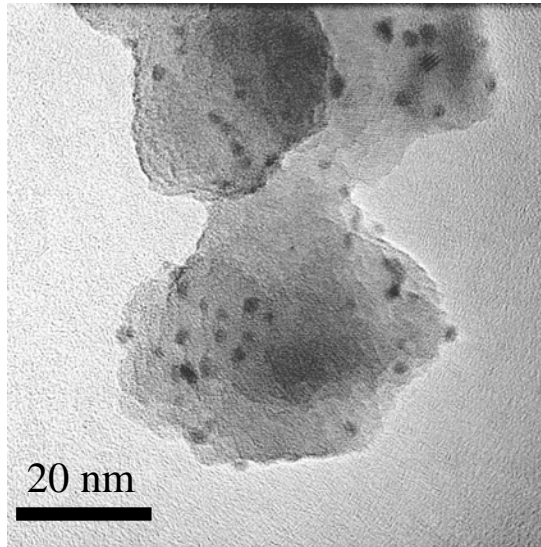
Au/Pd二元金属ナノ粒子のFETEM像. SDS;8 mM. 貴金属イオン; 合計1 mM



# 無機担体、有機担体へのナノ粒子の担持

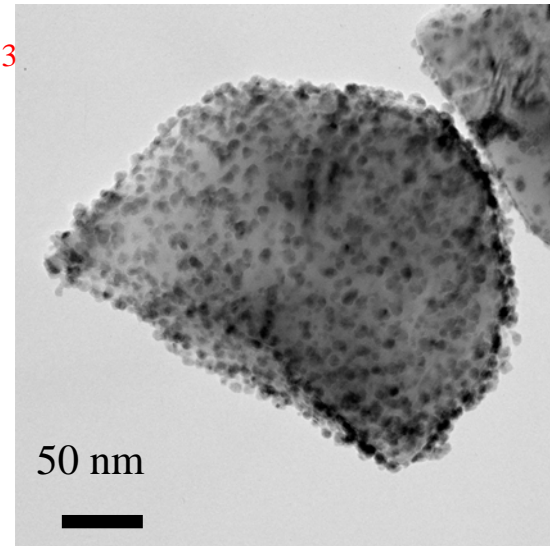
貴金属イオン + 界面活性剤 + 担体 → 超音波 → ナノ粒子担持

Pt@TiO<sub>2</sub>



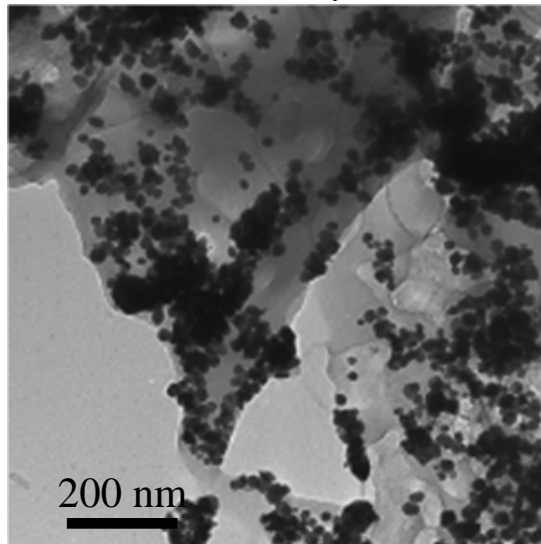
Ultrasonics Sonochemistry 14(2007)387.

Pd@α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



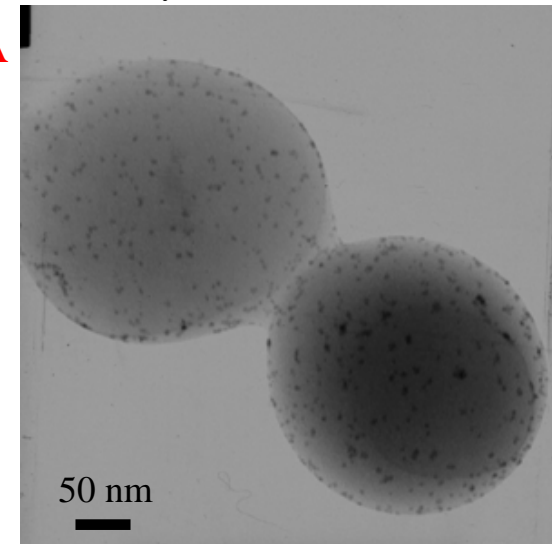
Chemistry Letters (1999) 271 .

Au@chitosan



Material Letters 61 (2007) 3429.

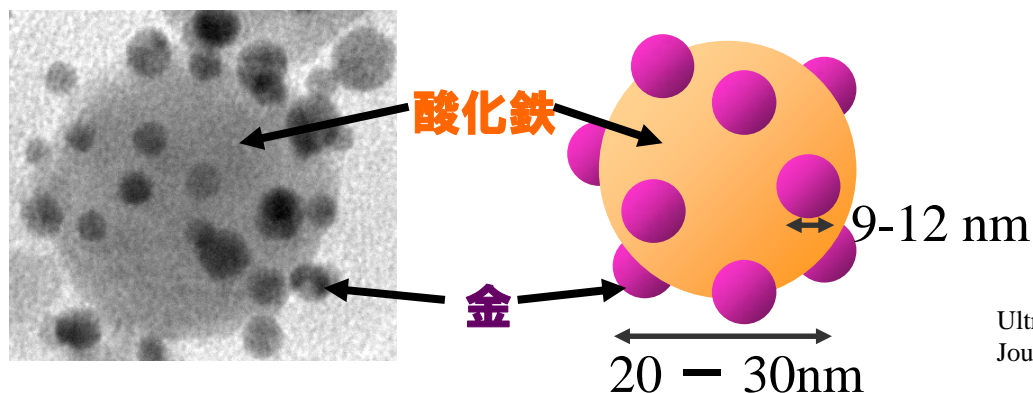
Pd@PMMA





# 貴金属・磁性体複合ナノ材料の応用

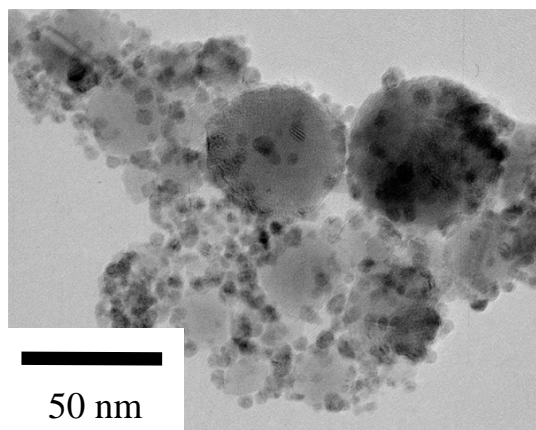
$\text{Au}@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$  ナノバイオへの応用



$\text{Au}$ と $\text{S}$ が化学結合することを利用し、含硫アミノ酸や $\text{DNA}$ の選択的磁気分離に応用

Ultrasonics Sonochemistry 14(2007) 387  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 311 (2007) 255 など

$\text{Pd}@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$  回収・再使用可能なナノ触媒に



Chemistry Letters 37 (2008) 922.

## ソノケミストリーの歴史

- 1917年 ランジュバン振動子の発明
- 1927年 WoodとLoomisが超音波の物理的、生物学的作用についての最初の論文を発表
- 1929年 Schmittらが超音波の酸化作用について報告
- 1933年 東北帝大 雄山が超音波の化学作用について報告
- 1933年 森口が異相系気体発生反応に対する照射効果を報告
- 1934年 佐多らがコロイド水溶液に対する照射の影響、高分子分解に関して先駆的報告
- 1935年 FrenzelとSchultesが音波照射水中での乾板感光現象を発見  
Clausらが超音波照射下での電極反応で生成する水銀、銀の分散性向上を報告
- 1936年 草野がKIやH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の超音波分解を報告
- 1938年 PoterとYoungが超音波照射下でのベンズアジドからのフェニルイソシアネート生成速度加速を報告
- 1939年 Schmidが超音波照射によるポリスチレンの粘度、分子量の低下を示す

第二次世界大戦により研究が停滞

- 1948年 佐田による“音化学と音膠質学”が出版
- 1950年 Weisslerがキャビテーション閾値の発見  
WeisslerがKIの酸化反応を報告  
Ostroskiがスチレン乳化重合の速度・収率向上を報告  
RenaudがGrignard反応等への照射効果を報告
- 1951年 NoltingkとNeppirasが超音波キャビテーションの動力学について発表
- 1953年 WeisslerがSonochemistryという用語を初めて使用

超音波の化学作用に関する研究が低迷する

Hengleinらにより放射線化学発達

- 1980年 LucheらがBarbier反応の促進を報告
- 1982年 牧野らが電子スピン共鳴法でHおよびOHラジカルの生成を確認
- 1984年 安藤らが有機合成におけるソノケミカルスイッチングを報告
- 1991年 Suslickが揮発性のFe(CO)<sub>5</sub>からアモルファス鉄粒子が得られることを発表  
Hoffmannらがp-ニトロフェノールの超音波分解を報告
- 1992年 永田らが銀イオンの還元による銀ナノ粒子合成について報告
- 1993年 前田らが有機塩素化合物など環境汚染物質の超音波分解を報告

**日本は世界有数のソノケミストリー大国である！**

## 超音波を用いると、 容易に高いエネルギーを得ることが出来る

- その発生方法は？
- 実用・応用例は？

### 参考文献

本多敬介「超音波の世界 未来に何をもちたらすか」日本放送出版協会  
伊藤健一「超音波のはなし」日刊工業新聞社  
崔ら編「音響バブルとソノケミストリー」コロナ社  
岩宮真一郎「よくわかる最新音響の基本と応用」秀和システム  
安井久一, ながれ, 24 (2005) 413  
日本ソノケミストリー学会HP

など