

流体物理洗浄(2)

超音波洗浄

Physical Fluid Cleaning (2) Ultrasonic cleaning

静岡大学 学術院 工学領域 准教授 真田 俊之

Sanada Toshiyuki (Associate Professor)

College of Engineering, Academic Institute, Shizuoka University

北海道大学 大学院工学研究院 機械宇宙工学専攻 教授 渡部 正夫

Watanabe Masao (Professor)

Division of Mechanical and Space Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

1. はじめに

前回は流体物理洗浄の基本的概念について述べた。洗浄原理を理解することは機器を正しく扱うことにつながり非常に重要である。また様々な技術は、新たなメカニズムの解明によって進歩してきた¹⁾。今回と次回では個別の手法について、それぞれの原理に着目し紹介することとし、まずは超音波洗浄について述べる。異なる専門の方に、違った視点から超音波洗浄を眺めて頂けると幸いである。問題解決のプロセスとしてのアプローチ手法を増やすことができるためである。

超音波洗浄は幅広く利用されており、大学等の研究室等、小さなものを洗浄する際には欠かすことのできない装置であるにも関わらず、その原理は良く知られていない。最も身近な例として眼鏡の洗浄が挙げられるので、経験したことのある方も多いと思う。しかしこの超音波洗浄、実際に何が起きているのかはそれほど知られていない。例えば、超音波なのに何故「キーン」という高い音がするのであろうか？その鍵をにぎるのは気泡である。

音波が洗浄していると思われがちな超音波洗浄について、その原理を流体工学の視点から解説する。もちろんその全ては解明されておらず、現在も様々な研究が進められている。また後に詳細を述べるが、この泡が関与する現象についても、化学的視点、物理的視点から様々な論争が行われた。そのようなことが洗浄においても繰り返されないよう、超音波による物理的作用と洗浄液による化学的作用がうまく利用され、適切な洗浄が行われることを期待する。

2. 流体の基礎とキャビテーション

まずは、超音波の定義について述べる。音波は流体や固体中を伝わる波であり、圧力の疎密波、すなわち局所的に圧力が高くなったり、低くなったりする現象である。人間の耳に感じない振動数の大きな波のことを超音波と呼ぶ。そのため、振動数(周波数)が20kHzといった値を境に、それ以上の振動数の音波を超音波と呼ぶことが多い。

超音波を液体に照射すると何が起こるのだろうか？液体は不思議な物質で、固体のように密度は高いが、分子は自由に動きまわることができる。一方で気体ほどバラバラではなく、ある程度分子間に引力が働いている。また、温度を上げると蒸発する。液体が蒸発する温度すなわち沸点は、飽和蒸気圧曲線を見れば良い。水の場合は大気圧(1013hPa)下で100℃で沸騰する。この沸騰現象と超音波照射が関係しているである。

飽和蒸気圧曲線(図1)を見ると、圧力が低い場合には沸点は下がる。これは良く知られた話であり、気圧の低い高い山の頂上ではカップラーメンが良くできなかったり、ご飯が半生状態になるのもこのためである。すなわち、より低い温度で沸騰してしまう。

それでは、常温で液体の圧力が低くなるとどうなるのであろうか？やはり液体が気体になる。このように液体の圧力が、その温度によって決まる蒸気圧より低くなり、蒸発する現象をキャビテーション(Cavitation)と呼ぶ(ここでは文献²⁾の定義で説明する。なお液体中の微小気泡との関連は後述する。)。キャビテーションは沸騰と同様に液相が気相へと相変化する現象である。定義は

研究者によって異なるが、沸騰を液体を加熱して液体の温度がその圧力の蒸発温度より高くなった際に起こる現象と定義すれば(図1①)、キャビテーションは、系の温度は一定で、圧力が下がったために起こる蒸発現象と言える(図1②)。

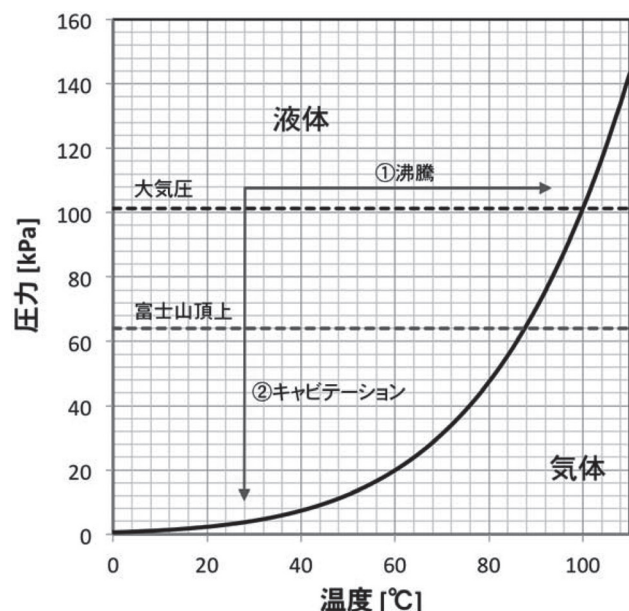


図1 飽和蒸気圧曲線、蒸発に至るプロセス

次に、流体中の圧力と流れについて簡単に紹介する。キャビテーションは、船舶など高速な流体機械では様々な問題を引き起こすが、なぜ常温で圧力が下がるのであろうか? 流体力学の有名なベルヌーイの定理がその訳を教えてくれる。この定理は様々な導出方法があり、状況により運動量保存則になったり、エネルギー保存則になったりする複雑な式であるが、簡単に言えば、圧力と速度の関係を示している。

$$p + \frac{1}{2}\rho V^2 = \text{const}$$

ここで、 p は圧力、 V は速度、 ρ は密度である。すなわち、速度が大きければその地点での圧力は下がるのである。例えば、前回の記事で紹介した粒子除去モデルのLiftingが良い例で、粒子の上を通過する流れが速い場合、その部分の圧力が下がり粒子が浮き上がるのである。飛行機に揚力が働くのも翼の上面の流れが下面より速いためであるし、変化球が曲がる仕組みも同様である。そのため、流れが局所的に速くなる回転機械の先端などでは圧力が下がりキャビテーションが発生してしまう。

キャビテーションが発生すると何が問題なのであろうか。それは、気泡の崩壊と関係している。気泡崩壊時には様々な複雑な現象が発生し、結果として表面を壊食(エロージョン)してしまう恐れがある。この壊食を起こすような強力な物理的作用を洗浄に利用する、というのが超音波洗浄である。そのため、キャビテーションの発生箇所では無く、崩壊する場所が重要となる。次に、超音波によって発生するキャビテーションについて紹介する。

3. 音響キャビテーション

前述したように、超音波は周波数の高い圧力の疎密波(縦波)である。そのため、液体中に照射すると、液体の圧力がその超音波の周期で変動する。その圧力変動に応じて気泡が生成され振動するのである。すなわち、圧力が下がり、例えば飽和蒸気圧を下回ると気泡が生成され膨張し、圧力が高くなると気泡は収縮する(図2)。一般的に超音波洗浄で使用されている周波数は数十から数百 kHzのものが多い。そのため、周期は0.1msecから0.01msecと非常に短い時間であるが、その短い時間で気泡が膨張収縮を繰り返している。ただし、この気泡の生成には様々な要因がある。まずはこの点に着目しよう。

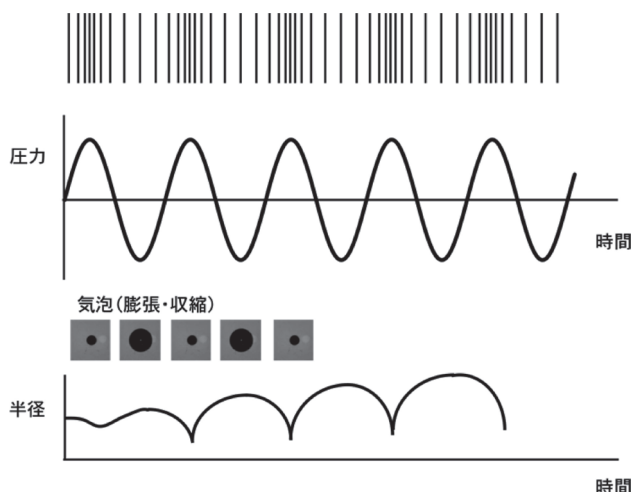


図2 超音波(音響)キャビテーション

液体中に気泡が存在する状況を考える。気泡の中身である気体は何であろうか? 前述したキャビテーションや沸騰の場合、液体が蒸発しているため、その液体の蒸気が主成分である。例えば液体が水の場合、水蒸

気である。それでは、キャビテーションと同様に減圧して気泡を生成する炭酸飲料はどうであろうか(研究者によってはこの現象もキャビテーションと呼ぶ)。液体にはその圧力に応じて気体を溶存させることができ(ヘンリーの法則)、減圧するとその気泡が生成される。そのため、二酸化炭素を溶けこませた炭酸飲料は、大気圧へと減圧することによって、その溶存気体が析出するのである。一方超音波によって生成される音響キャビテーションの場合、その両方の要素を検討する必要があり、現象を複雑にしている。すなわち、飽和蒸気圧を下回ることによる蒸発と、液体中に溶存している気体の析出の双方が発生することが一般的であり、気泡の中身は不凝縮気体と蒸気になる。ここで不凝縮気体とは、この条件下では凝縮しない空気などの気体のことを示す。

また気泡の生成についても注意が必要である。気泡の成長には核と呼ばれる微小気泡等が関連しており、その核生成には大きく2種類がある。固体表面などが核となる不均質核生成(heterogeneous nucleation)と、明確な核生成部位のない均質核生成(homogeneous nucleation)である。シャンパングラスを想像していただきたい。気泡は、グラスを拭く際に残されたわずかな繊維やグラスの傷部分からのみ発生する³⁾。すなわち限られた箇所からの気泡生成である、不均質核生成である。これは、中学校などの沸騰の実験で利用した沸騰石と同じ原理であり、過飽和の状態も非平衡ながら存在するためである。一方均質核生成は起こりにくい。例えば長時間保管し、気泡核が無くなったシャンパンの瓶の中では発泡は起こりにくい³⁾。そのため、脱気したような超純水では、同じエネルギーの超音波を照射しても水道水等と比較してキャビテーションは発生しにくい。

それでは、超音波のような高周波数でなぜ気泡は振動できるのだろうか? それには共振と呼ばれる振動現象が関係している。共振とは、振動体にその固有振動数と等しい振動を外部から加えたとき、非常に大きい振幅で振動する現象である。固有振動数は、ブランコで考えると分かりやすい。自分で漕ぐことのできない子供のブランコの振幅を大きくしようとすれば、その動きのタイミングに合わせて外力を加える必要がある。日本の洗濯機が、停止する前に大きく振動するのもこの共振現象である。一方で空気バネが存在するように、気泡内の空気も圧縮すると高圧になり反発し、振動する。断熱変化を仮

定し表面張力を無視したMinnaert Frequencyと呼ばれる気泡の固有振動数 f_0 は次式で表される⁴⁾

$$f_0 = \frac{1}{2\pi R_0} \sqrt{\frac{3\gamma p_\infty}{\rho}}$$

ここで、 R_0 は気泡の平均径、 p_∞ は周囲液体の平均圧力、 γ は比熱比、 ρ は液体密度である。

空気の場合($\gamma=1.4$)で、液体を水、圧力を大気圧と仮定すれば、おおよそこの周波数と半径の積は

$$f_0 R_0 \approx 3 \text{ kHz mm}$$

となる⁴⁾。すなわち超音波の周波数を50kHz, 100kHz, 1MHzとすれば、対応する気泡半径はそれぞれ60 μm , 30 μm , 3 μm となり、液体中に存在する気泡核程度の大きさとなる。すなわち、この気泡振動の固有振動数が超音波の周波数と近いと振動を起こしやすいのである。なお、実際の気泡振動は、気泡の膨張や収縮の際に、気泡と液体の気液界面を通して熱や物質移動、相変化があり、さらに気泡内のミストの生成など、非常に複雑な現象となる。このような振動を詳細に調査した研究も数多く行われている。この気泡力学の詳細は文献を参照されたい⁵⁾。

4. エロージョン・コロージョン

次にキャビテーションによる気泡によって、なぜ船舶や流体機械など損傷を生じるのか、また音響キャビテーションによって、なぜ洗浄が可能なのか、その物理的作用について述べる。また超音波洗浄独特の高い「キーン」という音の発生理由も検討したい。

壊食(エロージョン、erosion)とは、古くは河川の流れによって川岸等が侵食を受けることなどを意味し、電気化学的腐食(コロージョン、corrosion)は金属表面がイオンになって溶出することや酸素と反応し酸化物へと変化することである。しかし、船舶のプロペラや水車羽根による侵食が、壊食なのか腐食なのかは長い間論争があった。長い時間によって発生し、さらに海中での侵食には、純粋に2つの作用を分けることが困難だからである。アメリカ材料試験協会(ASTM)のコロージョン委員会とエロージョン委員会では、規格用語としても統一が

なされておらず、双方の委員会にて意見の違いが見られるそうである⁶⁾。洗浄液を使用し、超音波を照射する超音波洗浄でも同様のことが予測される。

様々な研究者がキャビテーションの物理的作用のみでも壊食が発生することを実験や理論解析より明らかにしている。そこで、まず純粋な物理的作用を紹介したい。これは簡易的な超音波洗浄機とアルミホイルのみで簡単に実験できるため、ぜひ読者の皆様にも体験していただきたい。図3にその結果を示している。アルミホイルを数秒、超音波洗浄機に入れると非常に細かなピット(穴)が多数生成する。これが音響キャビテーションの物理的作用である。超音波洗浄機では、針のように細かな液体ジェットが表面を叩いて洗浄している。アルミホイルのように柔らかい物質の場合には変形、もしくは穴が開いてしまうのである。アルミホイルを数秒水に浸したのみで酸化や電気化学的反応が起こるとは考えにくい。そのためこれこそ純粋な物理的作用と言えよう。



図3 超音波洗浄機とアルミホイル

それでは、なぜ液体中で気泡が振動するとこのような穴がたくさん形成されるのであろうか？理由は大きく2つあり、そのキーワードは非線形振動と非球形崩壊という、2つの「非」が挙げられる。

まず非線形振動とは、気泡の振動(半径変化)が超音波の圧力の変化と完全に一致しないことである。図2の気泡径変化に着目すると、確かに圧力が増加すると気泡径は減少し、圧力が減少すると気泡径は増加する。しかし変化は圧力変化とは一致しない。これは、液体中で気泡が大きくなりやすく、一方で小さくなり易いためである。これは、様々な理由が挙げられるが、例えば密度が1000倍もある液体を押しつけながら成長(膨張)

するのは困難だが、逆に大きな密度を持つ液体が一旦加速を始めると収縮は容易なものとなる。図2の気泡径変化を注意深く観察すれば、気泡径が収縮する過程の最後は非常に速いことが分かる。もちろん、蒸発・凝縮、熱・物質移動等も発生するためそれほど容易な話ではない。いずれにせよ、気泡が収縮する際には周囲の液体が気泡中心へと高速で集まる。

なお、この非線形振動によって、気泡から照射する超音波とは異なる周波数の音が発生するために、超音波洗浄では高い音が聴こえるのである。すなわち、サブハーモニクスと呼ばれる超音波の周波数の半分などの周波数の音がする。なお雨の日や台所などで、液膜に液滴が衝突するときには発生する音も、この気泡振動に由来している⁷⁾。液滴が液面に衝突する音は非常に小さい。いずれにせよ、人間が超音波洗浄機で音を聴くことができるときには、音響キャビテーションが発生している。

次に、非球形崩壊について述べる。先ほど気泡が振動するという事は、周囲から高速で液体が集まること、また気泡は大きくなりやすく、小さくなり易いと述べた。この現象が壁面近傍で発生すると、非球形崩壊が発生する。気泡の周囲液体は気泡中心へ向けて集まろうとするが、壁面側からは液体が供給できないためである。その結果、壁面と反対側からのみ液体が気泡に向けて集まり、最終的に壁面に向けた高速な流れとなってしまう(図4)。これが図3で紹介した穴の生成メカニズムと考えられている。このように、高速な液体のジェットが衝突することによって局所的に高い物理的作用を表面へと及ぼす。このような視点に立てば、二流体ジェット洗浄などの液滴衝突エロージョンとキャビテーションエロージョンは同じ現象であるとも言える⁸⁾。

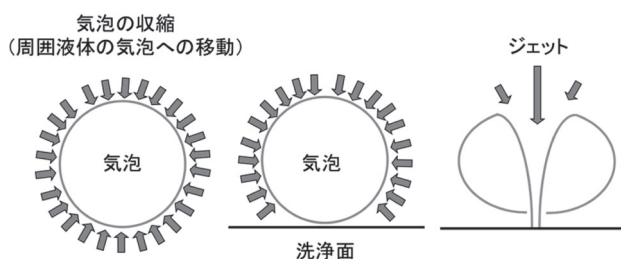


図4 気泡の非球形崩壊

音響キャビテーションの物理作用としては、その他の現象も知られている。前述したように、気泡は高速に崩

壊する。高速に気泡が崩壊することによって気泡内が高圧になり、周囲への衝撃波の発生も報告されている。衝撃波とは、爆発などによってできた大きな圧力変動で、不連続的な波面を有し、音よりも高速で伝わる波のことである。その衝撃波による物理的作用も考えられる。また衝撃波によって、気泡が崩壊すれば、さらに高速なジェットが生成されることも知られており、これらの要因が複合的に働き洗浄されていると考えることができる⁵⁾。

本当にそのような現象が発生しているのだろうか？このような気泡振動や崩壊は、様々な分野で応用されており、現象は幅広い分野で確認されている。例えば、医療の現場で行われている結石破壊だが、結石の破壊には衝撃波と気泡の相互作用が重要な役割を果たしている⁹⁾。また気泡が高速で収縮する際には、気泡内が高温・高圧となり、プラズマ化して発光するソノルミネセンスも幅広く研究されており¹⁰⁾、その高音・高圧場を利用して新たな化学反応場を作るソノケミストリー¹¹⁾、さらに、気泡内高温高圧場で核融合を試みる研究者も存在する¹²⁾。ソノケミストリーと洗浄との融合は著者らの知る限り報告されて無いが、化学作用と物理作用を併用することができ、興味深い。

またメガソニックと呼ばれる、メガヘルツ帯の周波数の超音波を使用して洗浄する技術は、当初メガヘルツ帯なので音響キャビテーションは発生しないと言われていたが、様々な研究者によって、メガソニックであっても洗浄には気泡が関係していることが報告されている¹³⁾。また、医療用の超音波診断で使用される周波数帯がメガヘルツ帯であるため、医療用の血管造影(血管に気泡のようなマイクロカプセルを注射しその非線形振動を可視化する)に使用される超音波もメガヘルツ帯である。

このように気泡振動には様々な現象が隠されており、物理的に非常に興味深い。このような様々な気泡の面白い現象に関して書かれた文献¹⁴⁾を紹介しておく。

5. 超音波洗浄・洗浄のヒント

次に、このような音響キャビテーションと洗浄の関連について述べたい。洗浄で良く問題となるのは、洗浄のムラやダメージが挙げられる。例えば、Chemical Timesで紹介されている最先端半導体洗浄においても、キャビテーション崩壊と思われるピットが紹介されている¹⁵⁾。ど

のように対策すれば良いのであろうか。

まず、洗浄のムラについて述べる。まず、音響キャビテーションが洗浄の主たる原因の場合には、洗浄槽内の音圧分布が重要となる。すなわち音響キャビテーションが存在しないと、その物理的作用が発生しないためである。超音波は可聴域の音波に比べてその指向性は良い(すなわち真っ直ぐ進む)ものの、洗浄槽の形状や挿入された被洗物の影響を大きく受ける¹⁶⁾。そのため、洗浄対象物上で、できるだけ同程度の音圧が作用するようにする必要がある。その対策として、複数の周波数を組み合わせたり、振動子や被洗浄物の位置を移動させながら洗浄することが挙げられる。実際に図3で示したように、アルミホイル等を洗浄槽に入れば、キャビテーションエロージョンの分布を見ることができ、この分布を参考にすれば良い。なお、これは物理的作用を利用した洗浄の良い点で、弱い材料を使用すれば、その物理的作用を可視化することができ、その作用を定量化できる。

次にダメージの対策、すなわち物理的作用の制御について検討する。この点は非常に困難を伴うが、音響キャビテーションが実に様々な因子の影響を受けて発生するため、逆にその様々な因子を利用すれば良い。文献⁵⁾によれば、キャビテーションエロージョンに及ぼす因子は多岐にわたり、液体因子のみを挙げても、温度、蒸気圧、音響インピーダンス、表面張力、粘度、圧縮性、腐食性(pH)が紹介されており、さらに、その際の流動因子(圧力など)や材料因子(弾性係数、硬さ、組織など)なども加わり、その組み合わせ全てを一般化することは困難である。そこでその一例を紹介しよう。

例えば、温度を変更すると何が起こるだろうか。温度が低い場合には、液体への気体の溶解度が大きい。一方温度が上昇すると蒸気圧が増す。このため気泡振動という観点から見れば、温度が低い場合には気体が、温度が高い場合には蒸気がクッションとなり気泡振動による衝撃力が弱まると予想されている。そのため、気体の溶解度が比較的小さく、蒸気圧がそれほど増加しない程度の温度でエロージョンが最大となる¹⁷⁾。このように、気泡の振動を増長もしくは阻害させるような因子を用いて制御すれば良い。

また、機能水と呼ばれる、液体に様々な気体を制御して溶けこませる手法も有効であろう。凹凸を持つ洗浄対

象物そのものが、不均質核生成の原因となり表面での激しい気泡振動が被洗浄物へのダメージとなる場合、予め気泡を溶かしこむことにより、均質核生成を促進して一定の音響キャビテーションによる物理的作用が期待できる。メガソニックと併用することで、様々な洗浄効果が報告されている¹⁸⁾。

一方、表面への物理的作用は、気泡崩壊時のジェットにも依存する。例えば、速度 V のジェットが弾性体に衝突する際に発生する圧力 p は、以下の式で表される。

$$p = \frac{\rho_L C_L \rho_S C_S}{\rho_L C_L + \rho_S C_S} V$$

ここで、 ρC は音響インピーダンスと呼ばれ、添字の L 、 S はそれぞれ液体、気体を意味する。液体のこの値が大きいほど衝撃圧力が増し、衝突する弾性体の値が小さいほど圧力は減少する。水銀のように音響インピーダンスが高い液体では、キャビテーション崩壊は深刻な問題となる¹⁹⁾。一方で、発生圧力を減らすために、あえて柔らかい(音響インピーダンスが小さな)材料を使用するという手も考えられる。

なお、近年では「ソフトなキャビテーション」と呼ばれる、音響キャビテーションを利用、もしくは簡易的に利用して、表面へのダメージを減らす試みも報告されている。例えば、予め気泡を存在させておいて、その気泡を振動させ、気泡の気液界面の移動を利用するもの^{20,21)}や、ある程度遠方で気泡を崩壊させその際の崩壊によって形成された流体の渦を用いた洗浄などが挙げられる。このように、気泡の崩壊は工夫次第で、強力な物理的作用から弱い物理的作用まで広い領域で利用できることが、今日、幅広い分野で超音波洗浄が利用されている原因だと思われる。

6. まとめ

今回、超音波洗浄の洗浄メカニズムについて紹介した。超音波によって生成された気泡振動が様々な現象を引き起こしていること、またどこから発生するか分からないこの気泡は、その制御が困難であることを述べた。一方で様々な因子の影響を受けるこの音響キャビテーションを制御できれば、洗浄の制御も可能になると予測する。読者に少しでも気づきがあれば幸いである。

参考文献

- 1) 山口栄一. “イノベーション 破壊と共鳴”. NTT 出版. 2006, 312p.
- 2) Brennen, C.E. “Cavitation and Bubble Dynamics”. Oxford University Press. 1995.
- 3) ジェラルド・リジエ・ベレール. “シヤンパン 泡の科学”. 立花峰夫訳. 白水社. 2007, 149p.
- 4) Leighton, T.G. “The Acoustic Bubble”. Academic Press. 1994, 640p.
- 5) 加藤洋治. “新版 キャビテーション 基礎と最近の進歩”. 横書店. 1999, 430p.
- 6) 松村昌信, 磯本良則, 矢吹彰広. “エロージョン・コロージョン入門”. 日本工業出版. 2005, 221p.
- 7) Prosperetti, A.; Oguz, H.N. Annual Review of Fluid Mechanics. 1993, 25, 577-602.
- 8) Field, J.E. Phys. Med. Biol. 1991, 36(11), 1475-1484.
- 9) Johnsen, E.; Colonius, T. J. Acoust. Soc. Am. 2008, 124(4), 2011-2020.
- 10) Brenner, M.P.; Hilgenfeldt, S.; Lohse, D. Rev. Mod. Phys. 2002, 74, 425-484.
- 11) Suslick, K.S. Science. 1990, 247(4949), 1439-1445.
- 12) Taleyarkhan, R.P.; West, C.D.; Cho, J.S.; Lahey Jr, R.T.; Nigmatulin, R.I.; Block, R.C. Science. 2002, 295(5561), 1868-1873.
- 13) Holsteyns, F.; Lee, K.T.; Graf, S.; Palmans, R.; Vereecke, G.; Mertens, P.W. Solid State Phenomena. 2005, 103-104, 159-162.
- 14) Lohse, D. Physics Today. 2003, 56, 36-42.
- 15) 富田寛. The Chemical Times. 2009, 213, 2-7.
- 16) 安藤英一, 加川幸雄. 電子情報通信学会論文誌 A. 1988, J71-A(5), 1079-1090.
- 17) 服部修次, 田中雄. 日本機械学会論文集 B 編. 2002, 68(675), 130-136.
- 18) 角田光雄. “洗浄技術の展開, CMC テクニカルライブラリー 269”. シーエムシー出版. 2007.
- 19) Takahira, H.; Kobayashi, K.; Matsuno, T. International Journal of Emerging Multidisciplinary Fluid Sciences. 2009, 1(2), 85-99.
- 20) Kim, W.; Kim, T-H.; Choi, J.; Kim, H-Y. Appl. Phys. Lett. 2009, 94(8), 081908.
- 21) Mettin, R.; Frommhold, P.E.; Xi, X.; Cegla, F.; Okorn-Schmidt, H.; Lippert, A.; Holsteyns, F. Solid State Phenomena. 2013, 195, 161-164.