

粒子分散系における超音波非線形性の粒子系依存

村田頼信、大滝博紀、滝本淳一、小山清人 (山形大・工)

1) はじめに

これまで、超音波の音速や吸収は、物性研究に幅広く用いられている。それらの測定では、超音波の振幅は無限小と見なされている¹⁾が、大きな振幅 (有限振幅) の超音波の波形は伝播にともなってひずむことが知られている。これは音波の伝播過程で入射した基本波周波数に対して整数倍の高調波成分が成長することによる。このような超音波の非線形性については、主に生体や溶液系について報告²⁾がされている。我々は、これまで、非線形パラメータと物質の構造との関係について検討を行ってきた。そして、溶液系でのミセル形成が、非線形性に影響を与えることがわかった³⁾。これは、ミセルの形状によるものではないかと考えられるが詳細は不明である。そこで、球形粒子分散系を用いて非線形性の定量的解析を行っている⁴⁾。

本研究では、粒子分散系における超音波非線形性が分散粒子の粒子径とどのような関係があるのかを調べる。また、この系において分散粒子から生じる超音波非線形性について検討する。

2) 実験 I

まず最初に、粒子分散系における超音波非線形性の粒子系依存について検討した。

2-1 試料

試料は、分散媒としてシリコーンオイル (密度 0.9g/cm^3 、音速 1000m/s 、動粘度 30cSt) と精製水 (密度 1.0g/cm^3 、音速 1500m/s) を用いた。また球状分散粒子として、ポリメタアクリル酸メチル (PMMA)、ポリスチレン (PS)、イオン交換樹脂、シリカゲル、ポリエチレン (PE) を用いた。粒子径、音速、密度をそれぞれ表 1 に示す。

測定試料はそれぞれ測定前に十分に真空乾燥を行った。

表 1 分散粒子の試料表

試料	平均粒子径 (μm)	音速 (m/s)	密度 (g/cm^3)
ポリメタアクリル酸メチル (PMMA)	0.15	2644	1.18
	0.8		
	1.5		
ポリスチレン (PS)	290	2340	1.05
	370		
	650		
	980		
	2130		
イオン交換樹脂	10	2340	1.05
	110		
	750		
シリカゲル	20	5960	2.20
	200		
ポリエチレン (PE)	30	1900	0.92
	230		

2-2 実験方法

測定には有限振幅波法を用い、高調波法を適用する。高調波法とは、広帯域高分子トランスデューサを用いて基本波成分と高調波成分を同時に測定する方法である。装置は図1の測定系を用いた。

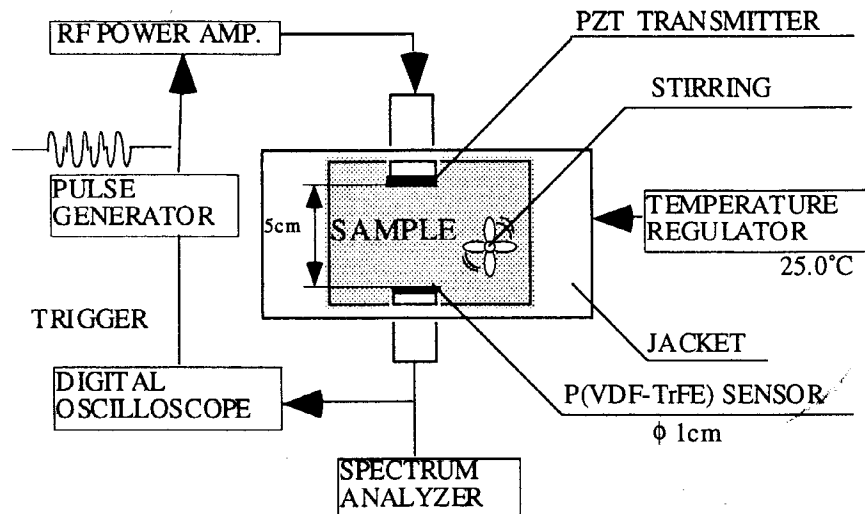


図1 実験装置図

パルスジェネレータでバースト波を

発生させ、パワーアンプで増幅した後、狭帯域PZTトランスデューサに印加した。そして試料中に基本周波数 f の超音波を送波した。伝播にともなうひずんだ波は広帯域高分子トランスデューサによって受波した。受波した波はオシロスコープで波形を観察し、スペクトラムアナライザーで周波数解析を行った。このようにして基本周波数 f の電圧振幅 V_1 と伝播にともなう発生した二次高調波周波数 $2f$ の電圧振幅 V_2 を同時に測定した。

有限振幅波法は伝播する超音波自身の圧力変化によって生ずる波形ひずみを利用して B/A を測定する方法であり、その基礎となるのは以下の式である⁹⁾。

$$P_2 = \frac{\pi f d}{2\rho_0 C_0^3} \left(\frac{B}{A} + 2 \right) P_1^2 \quad (1)$$

ここで、 f は基本周波数、 d は伝播距離、 P_1 は基本波の音圧振幅、 P_2 は二次高調波の音圧振幅である。本実験で測定中は、伝播距離、基本周波数 f 共に一定であり、密度と音速の物質ごとによる変化は微少である。したがって、(1)式から音圧振幅比 P_2/P_1^2 の変化が直接、非線形パラメータ B/A の変化を表す。また音圧振幅と電圧振幅は比例関係にある。このため、電圧振幅比 V_2/V_1^2 の変化が直接、非線形パラメータ B/A の変化を表すと考えられる。したがって、本研究では電圧振幅比 V_2/V_1^2 を非線形性を表すパラメータとして用いた。

測定は試料を攪拌させながら行う。なぜなら、分散試料を攪拌なしで測定すると分散媒内部で分散質の沈降が起こるからである。攪拌には外部モータ駆動式のスクリューを用いた。測定時は常にスクリューによる攪拌を行った。測定温度は、温度コントロールした水をWater Jacketを用いて巡回させることによって 25°C 一定とした。測定周波数は

6MHz, 4MHz, 1MHzとした。

2-3 結果および考察

まず、分散媒にシリコンオイル、分散粒子にポリスチレン、イオン交換樹脂、ポリメタアクリル酸メチルを用いた。この時、分散粒子と分散媒の音響インピーダンスの比は、2.7~3.5である。基本周波数4MHz(シリコンオイル中での波長 $250\mu\text{m}$)での電圧振幅比の粒子濃度依存性を図2に示す。粒子径 $370\mu\text{m}$ での電圧振幅比は、粒子濃度の増大にともなって増加している。また、粒子径 $110\mu\text{m}$ での電圧振幅比は、粒子濃度の増大にともなって減少している。ここで、粒子径が波長 $250\mu\text{m}$ に近いと増加し、半波長 $125\mu\text{m}$ に近いと減少する傾向があるのではないかと考えられる。

そこで、波長を変化させるために基本周波数を1MHz(波長 $1000\mu\text{m}$)にして測定を行った。基本周波数1MHz(波長 $1000\mu\text{m}$)での電圧振幅比の粒子濃度依存性を図3に示す。波長 $1000\mu\text{m}$ に近い粒子径 $980\mu\text{m}$ での電圧振幅比は、粒子濃度の増大にともなって増加している。また、半波長 $500\mu\text{m}$ に近い粒子径 $370\mu\text{m}$ での電圧振幅比は、粒子濃度の増大にともなって減少している。

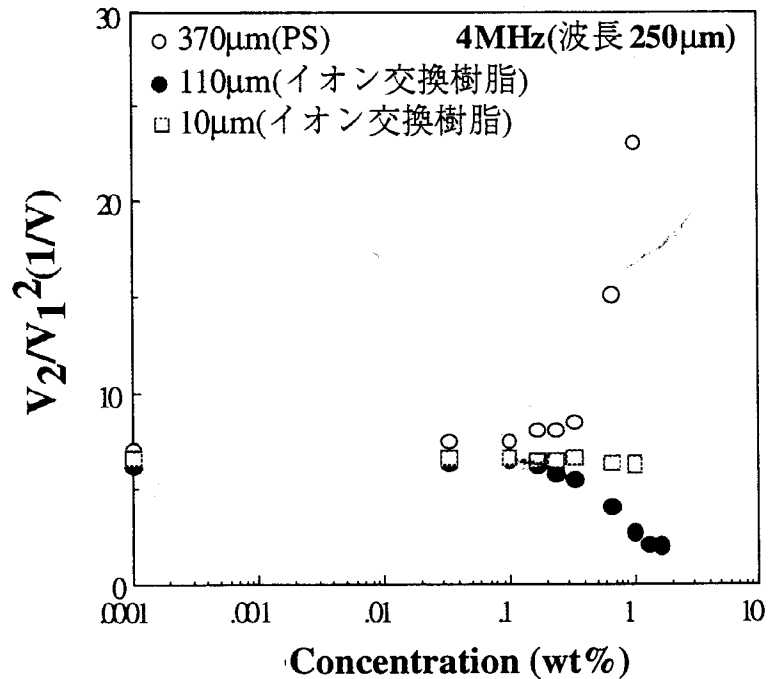


図2 電圧振幅比の粒子濃度依存性 (4MHz)

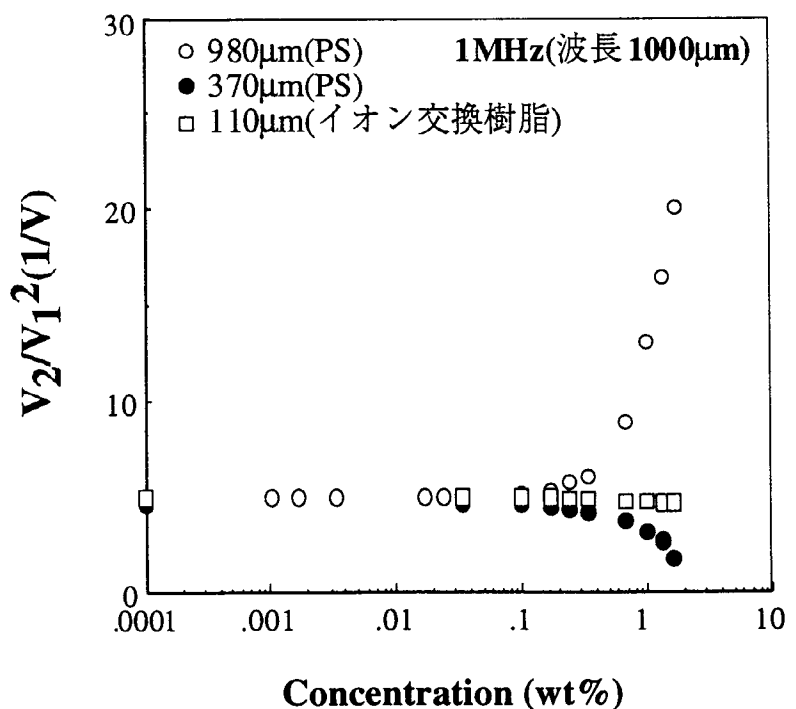


図3 電圧振幅比の粒子濃度依存性 (1MHz)

これらの結果を非線形性の変化が著しい粒子濃度0.6wt%でまとめた。電圧振幅比の波長と粒子径の比 (D/λ) に対する依存性を図4に示す。4MHz, 1MHzともに $D/\lambda \approx 1$ の時最大値を示し、 $D/\lambda \approx 0.5$ の時最小値を示している。また、音響インピーダンスの比が2.7~3.5の場合、分散粒子が異なっても電圧振幅比の D/λ 依存性にはほとんど影響していないことが分かる。次に粒子濃度0.6wt%での基本波と二次高調波の電圧振幅の D/λ 依存性を図5と図6にそれぞれ示す。図5は、シリコンオイルのみの場合の基本波の電圧振幅で規格化した基本波の電圧振幅である。4MHz、1MHzともに波長と粒子径の比が1の時、つまり基本波の波長と粒子径が同じときに基本波の電圧振幅が最小値を示している。一方、図6はシリコンオイルのみの場合の二次高調波の電圧振幅で規格化した二次高調波の電圧振幅である。4MHz、1MHzともに波長と粒子径の比が0.5の時、つまり二次高調波の波長と粒子径が同じときに二次高調波の電圧振幅が最小値を示している。これは粒子径と波長が同じ時、散乱により波が透過しづらくなるため

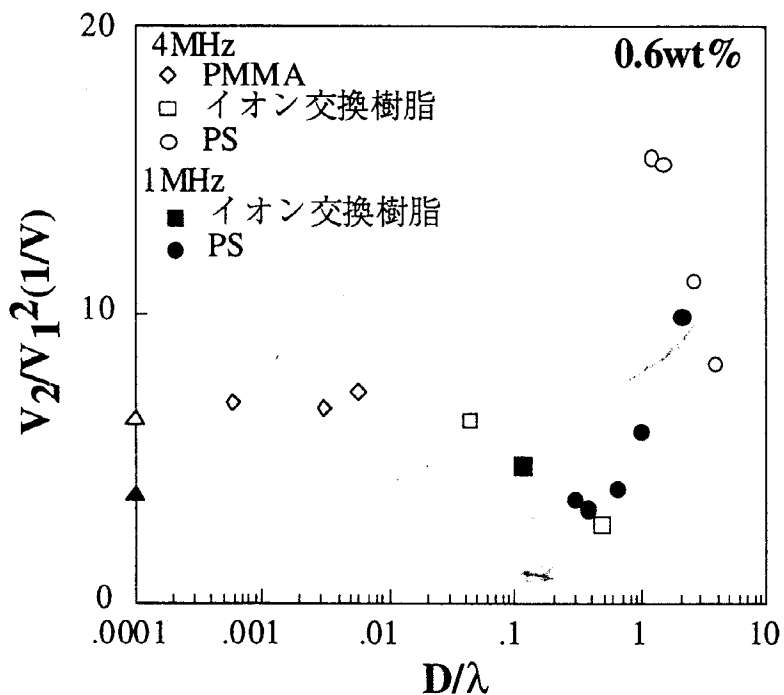


図4 電圧振幅比の D/λ 依存性

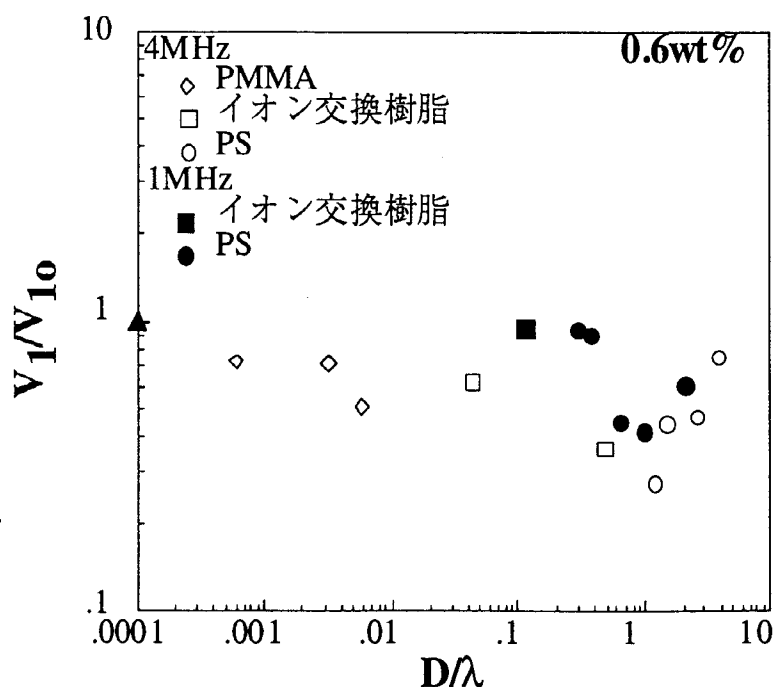


図5 基本波の音圧振幅の D/λ 依存性

と考えられる。つまり、基本波と二次高調波の電圧振幅は模式的に図7に示すようになる。電圧振幅比 V_2/V_1^2 は $D/\lambda \approx 1$ の時最大値を示し、 $D/\lambda \approx 0.5$ の時最小値を示す。したがって、図8の D/λ 依存性は、基本波と二次高調波の散乱のを考慮することで理解できる。また粒子濃度が濃いものほど、散乱の影響が大きくなるので D/λ 依存性も著しくなると考えられる(図8参照)。

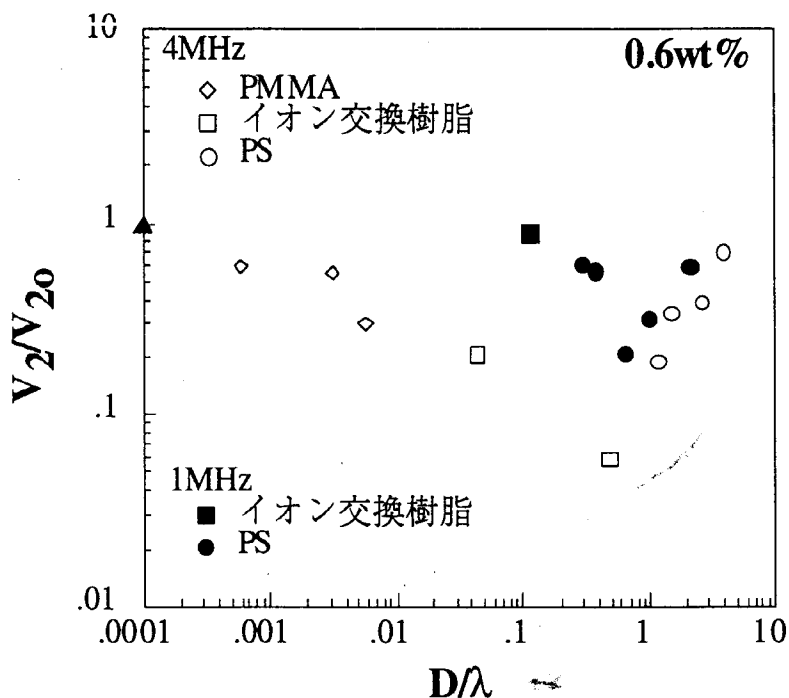


図6 二次高調波の電圧振幅の D/λ 依存性

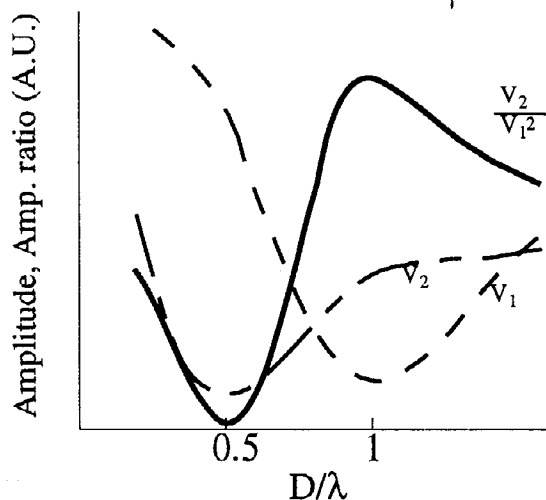


図7 D/λ 依存性に関する模式図

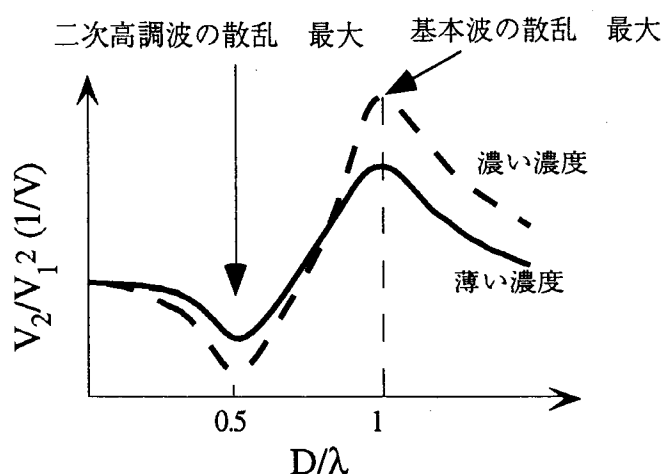


図8 D/λ 依存性の濃度変化模式図

3) 実験II

次に、超音波が分散粒子中を伝搬することによって生じる超音波非線形性について検討する。分散粒子からの超音波非線形性を調べることは、物質構造と非線形性の関係の定量化した情報を得るのに重要であると考えられる。しかし観測される電圧振幅比は、基本波と二次高調波の散乱の影響を強く受けているので、分散粒子中で生じる非線形性を調べるためには、散乱の影響を定量的に考慮する必要がある。

3-1 測定原理

まず散乱による基本波と二次高調波の電圧振幅の変化について考える。基本波の電圧振幅 $V_1(x)$ の伝播距離 x 依存性は、

$$\frac{dV_1(x)}{dx} = -\alpha_1 V_1(x) \quad (2)$$

で定まる。ここで α_1 は基本波の減衰係数であり媒体の吸収や散乱の影響を含む。これを解くと、

$$V_1(x) = V_1(0) e^{-\alpha_1 x} \quad (3)$$

となる。

また二次高調波の電圧振幅 $V_2(x)$ の伝播距離依存性は、

$$\frac{dV_2(x)}{dx} = -\alpha_2 V_2(x) + \epsilon V_1^2(x) \quad (4)$$

で定まる。ここで α_2 は二次高調波の減衰係数、 ϵ は媒質および粒子の非線形性を含んだパラメータである。式(4)の右辺第二項は、基本波が伝播することによりその振幅の2乗に比例した高調波が発生することを表している。 ϵ は散乱の影響を受ける前の分散系本来の非線形性を示しており、我々が求めようとする量である。式(4)を解くと

$$V_2(x) = \epsilon V_1^2(0) \frac{e^{-\alpha_2 x} - e^{-2\alpha_1 x}}{2\alpha_1 - \alpha_2} \quad (5)$$

となる⁶⁾。

式(2)、(4)は、波形があまりひずんでいない場合 ($V_1 \gg V_2$) の近似式である。今回は、 V_2/V_1 が0.1以下と小さい。したがって、式(2)、(4)は、今回の電圧振幅の伝播距離依存性を表す式として有効であると考えられる。

また電圧振幅比は、式(3)、(5)より、

$$\frac{V_2}{V_1^2} = \epsilon \frac{e^{(2\alpha_1 - \alpha_2)x} - 1}{2\alpha_1 - \alpha_2} \quad (6)$$

$$= \epsilon x \frac{e^{(2\alpha_1 - \alpha_2)x} - 1}{(2\alpha_1 - \alpha_2)x} \quad (7)$$

となる。ここで、 $\xi = (2\alpha_1 - \alpha_2)x$ とすると式(7)は、

$$\frac{V_2}{xV_1^2} = \epsilon \frac{e^\xi - 1}{\xi} \quad (8)$$

$$= \epsilon \left(1 + \frac{1}{2}\xi + \frac{1}{6}\xi^2 + \dots \right) \quad (9)$$

となる。

したがって図9に示すように、縦軸を $V_2/(xV_1^2)$ 、横軸を伝播距離 x でプロットしたときのグラフの切片が ϵ になる。またグラフ上の◆はシリコンオイルの実測値である。

3-2 実験方法

試料は、分散媒としてシリコンオイル(密度 0.9g/cm^3)を用い、分散粒子として実験Iで使用したポリスチレン(PS)、イオン交換樹脂、シリカゲル、ポリエチレン(PE)を用いた(表1参照)。

実験Iの測定系を用いて、音波の伝播距離を変化させて測定を行った。伝播距離は短すぎると送信波と反射波が干渉してしまう。そこで送信波と反射波との干渉の影響がない距離 0.8cm から測定を行った。測定時は常にスクリーによる攪拌を行い、測定温度は 25°C 一定とした。測定周波数は 4MHz (波長 $250\mu\text{m}$)である。

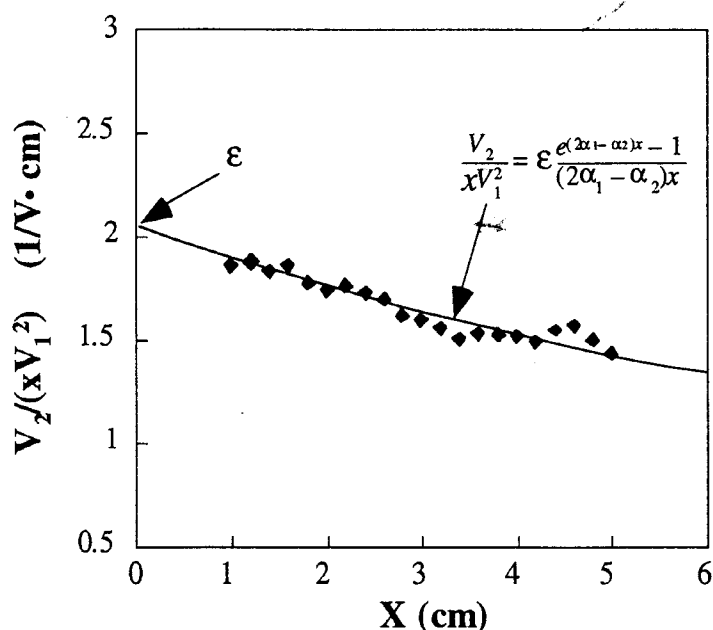


図9 $V_2/(xV_1^2)$ の伝播距離依存性

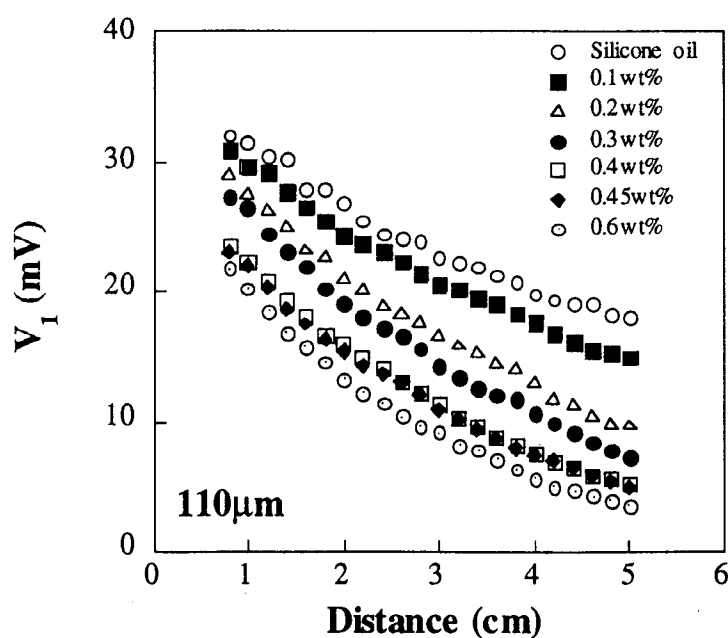


図10 基本波の電圧振幅の伝播距離依存性

3-3 結果および考察

3-3-1 散乱

まず分散媒にシリコンオイル、分散粒子に粒子径 $110\mu\text{m}$ のイオン交換樹脂を用いて、粒子濃度を0.1、0.2、0.3、0.4、0.45、0.6wt%と変化させて測定を行った。基本波の電圧振幅の伝播距離依存性を図10に示す。基本波の電圧振幅は伝播距離の増大にともなって減少している。また図10の実験結果を式(3)を用いてフィッティングすることにより減衰係数 α_1 を求め、基本波の減衰係数の濃度依存性を

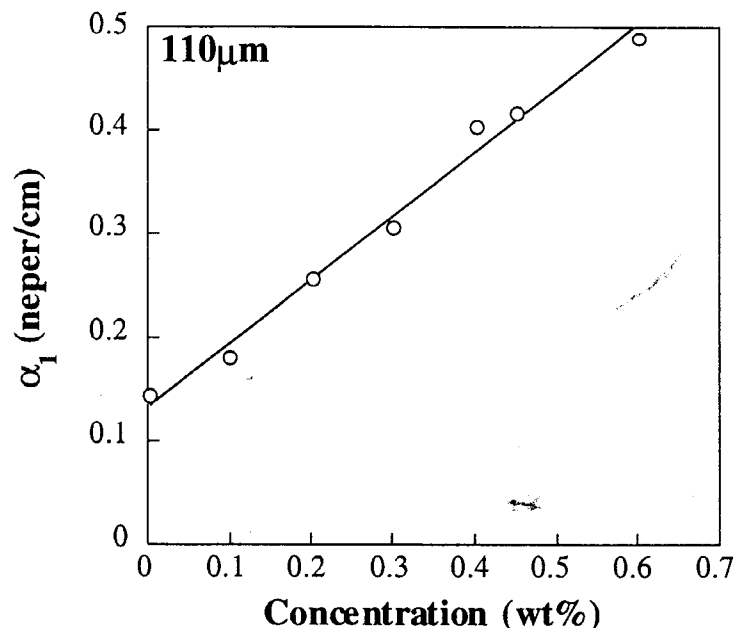


図11 基本波の減衰係数の粒子濃度依存性

調べたを(図11)。実線は実験値を直線でフィッティングしたものである。減衰係数は濃度の増大にともなうて直線的に増加している。このことは、以下のような簡単な式で説明できる。

減衰係数は、シリコンオイルの吸収係数と粒子の散乱による減衰係数の両方を含んでいるので、

$$\alpha_1 = \alpha_{10} + \frac{1}{2}n\sigma \quad (10)$$

と表せる。ここで α_{10} はシリコンオイルのみの基本波の減衰係数であり、 σ は粒子1個の散乱断面積である。ここでの粒子の散乱による減衰には、粒子表面での反射だけでなく、音波が粒子に駆動力を与え、粒子が振動して音波を発生させる現象を含んだものである。また、 n は単位体積あたりの粒子の個数であり、粒子半径 a と体積分率 ϕ より、

$$n = \frac{3\phi}{4\pi a^3} \quad (11)$$

と表せる。したがって減衰係数は濃度の増加にともなうて直線的に増加する。

二次高調波の電圧振幅の伝播距離依存性を図12に示す。二次高調波は、初めのうち伝播距離が長くなると電圧振幅は増加する。しかし、伝播距離が長くなるにつれて基本

波の電圧振幅がシリコンオイルによる吸収や粒子による散乱などで減衰する。つまり式

(4) の εV_1^2 の項が減少する。

したがって、二次高調波の電圧振幅は、ある伝播距離までは増加傾向を示し、ある伝播距離以上では減少傾向を示す。また粒子濃度が濃くなるにともなう二次高調波の増加する範囲が短くなっていることが分かる。これは、粒子濃度が濃くなると散乱が強くなるために、式(4)の右辺での V_1^2 の項が減少し、 α_2 が増加するからである。

電圧振幅比の伝播距離依存性を図13に示す。電圧振幅比は、距離が短くなるにつれてゼロに近づいている。これは、音源では波形がひずんでいないことを示している。また電圧振幅比は伝播距離の増大にともなう増加している。次に $V_2/(xV_1^2)$ の伝播距離依存性を図14に示す。ここで実線および点線は、実験値を式(9)を用いてフィッティングしたものである。また、式(9)を用いてフィッティングすることで、接片 ε と $(2\alpha_1 - \alpha_2)$ が求まる。 ε は粒子濃度が増大するにともなうシリコンオイルの ε よりも大きくなっていることが分かる(詳細は3-3-2節で説明する)。また $(2\alpha_1 - \alpha_2)$ の値とすでに求めている α_1 を用いる

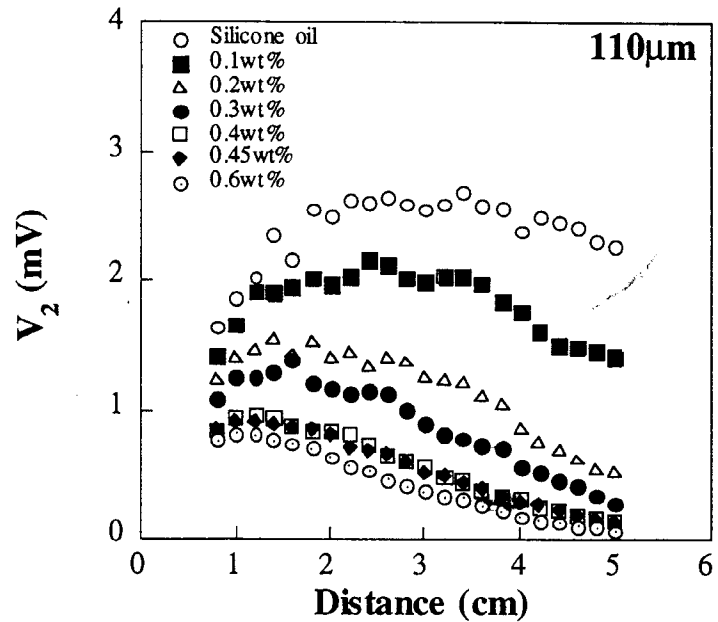


図12 二次高調波の電圧振幅の伝播距離依存性

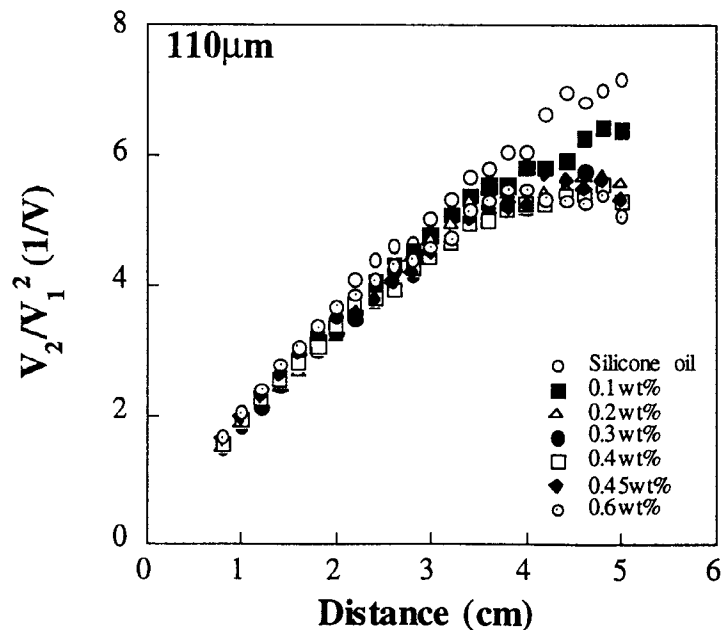


図13 電圧振幅比の伝播距離依存性

ことで α_2 の値を決定できる。
 この方法で求めた α_2 の粒子濃度依存性を図15に示す。実線は、実験値を直線でフィッティングしたものである。基本波の減衰係数と同様に式(10)の傾向と一致している。また、図11, 15の実線の接片から求めたシリコンオイルのみの基本波の減衰係数 α_{10} は、約0.12(neper/cm)であり、二次高調波の減衰係数 α_{20} は、約0.44(neper/cm)である。二次高調波の減衰係数は、基本波の減衰係数の約4倍になっている。このことは、減衰係数が周波数の2乗に比例することから理解できる。

また α_1 , α_2 の粒子濃度依存性から、以下の式を用いて散乱断面積 σ を求めることができる。

$$\sigma = \frac{8\pi a^3}{3} \frac{d\alpha}{d\phi} \quad (12)$$

ここで、 $d\alpha/d\phi$ は図11, 15の実線の傾きを示す。

以上の解析は、粒子径 $110\mu\text{m}$ のイオン交換樹脂以外に、粒子径20、 $200\mu\text{m}$ のシリカゲル、粒子径30、 $230\mu\text{m}$ のポリエチレン、粒子径 $650\mu\text{m}$ のポリスチレンを用いて行った。また基本周波数6MHzで粒子径 $230\mu\text{m}$ のポリエチレンを用いても行った。

すべての粒子の基本波の減衰係数から求めた散乱断面積 σ_1 の D/λ_1 依存性を図16に、二次高調波の減衰係数から求めた散乱

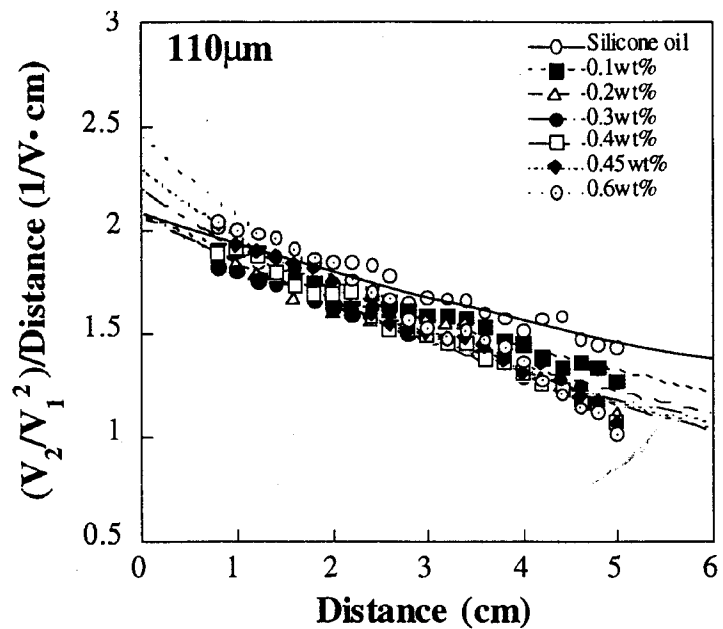


図14 $V_2/(xV_1^2)$ の伝播距離依存性

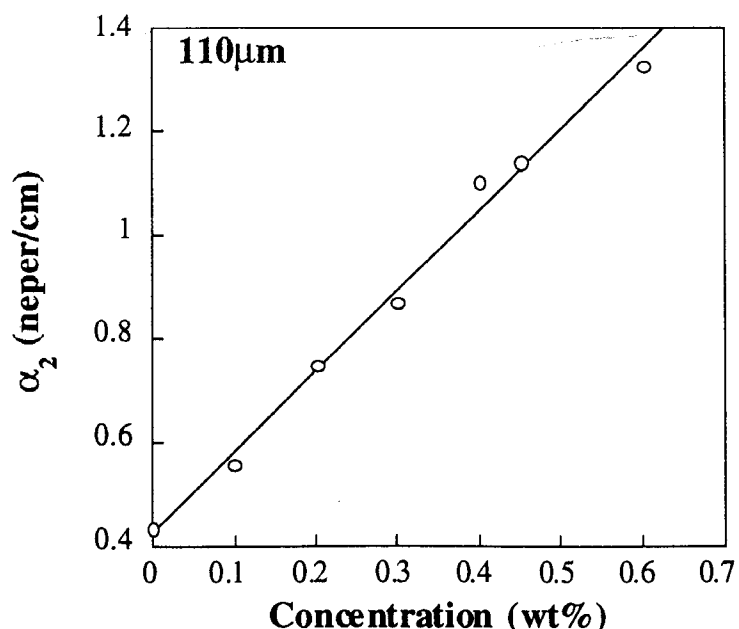


図15 二次高調波の減衰係数の粒子濃度依存性

断面積 σ_2 の D/λ_2 依存性を図17に示す。実線は、密度無限大の剛体球の理論値⁷⁾である。点線は、ほぼPSに対応する物性値(密度1.05g/cm³、音速2400m/s)を用いて理論計算した結果である。ここで、 λ_1 、 λ_2 はそれぞれ基本波の波長と二次高調波の波長である。この図から分かるように、実験値から求めた散乱断面積の傾向および値のオーダーは、理論値とほぼ同じであると考えて良い。ここで、粒子径230 μ mのPEは散乱断面積がやや大きくなっている。これは粒子形状が他の粒子に比べて球状ではないためである可能性がある。

以上のことから、式(9)のフィッティングで求めた二次高調波の減衰係数、散乱断面積は、ほぼ理論と一致しており、式(9)を用いて粒子で生じる非線形性を議論することが可能であると考えられる。

3-3-2 超音波非線形性

シリコンオイルの非線形性 ϵ_0 で規格化した粒子分散系の非線形性 ϵ/ϵ_0 の粒子濃度依存性を図18に示す。ここで、それぞれの粒子は密度が異なるので、濃度は体積分率で表している。実線および点線は接片が1になる直線で実測値をフィッティングしたものである。すべての粒子とも粒子分散系の非線形性 ϵ/ϵ_0 は粒子濃度の増大にと

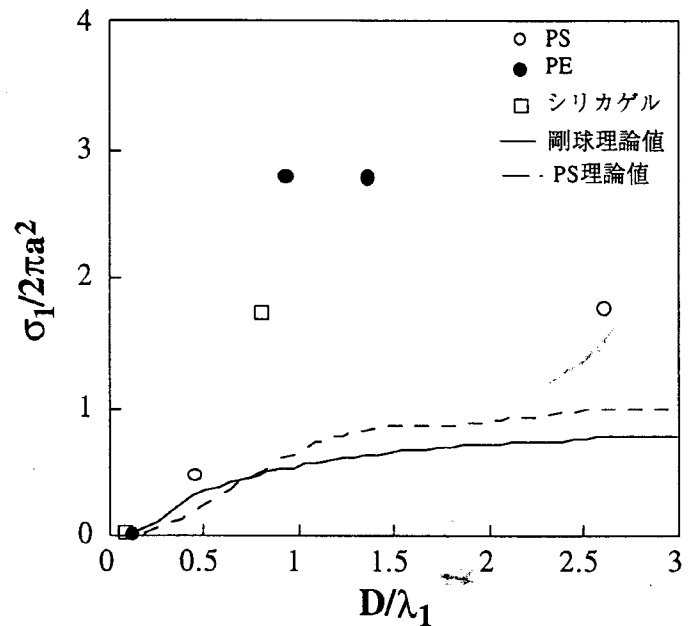


図16 基本波の散乱断面積の D/λ_1 依存性
(λ_1 :基本波の波長)

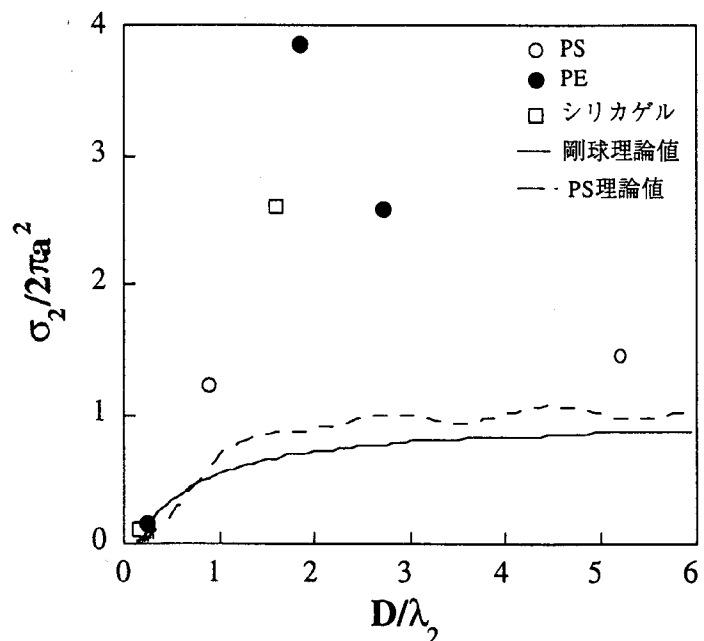


図17 二次高調波の散乱断面積の D/λ_2 依存性
(λ_2 :二次高調波の波長)

もなっており、ほぼ直線的に増加していることが分かる。このことは、個々の粒子から二次高調波が発生することを示唆している。

この要因としては、分散粒子内で波形がひずみ、高調波が発生することが考えられる。しかし、粒子濃度が0.5vol%程度と非常に薄いものにも関わらず、シリコーンオイルの非線形性の1.5倍以上になっている。このことから、分散粒子内のみで高調波が発生しているとは考えにくく、粒子と分散媒の界面の存在が重要な役割を果たしていることが考えられる。つまり、基本波が粒子に当たると、そのまま散乱される以外に高調波が発生することが考えられる。

そこで、まず粒子の大きさと粒子一個から二次高調波が発生する量との関係について検討した(図19)。縦軸は図18の直線の傾きであり、粒子一個から二次高調波が発生する量を示している。 $D/\lambda \approx 1$ の時、二次高調波が発生する量は最大値を示している。しかし、非線形性の大きい2つの測定点の粒子は粒子形状が他の粒子に比べて球状ではない。このため、 $D/\lambda \approx 1$ で二次高調波が発生する量が最大値を示すのは形状が影響しているのか、粒子径が影響しているのかは明確ではない。そのため、 D/λ と粒子一個から二次高調波が発生する量が関係しているかどうか

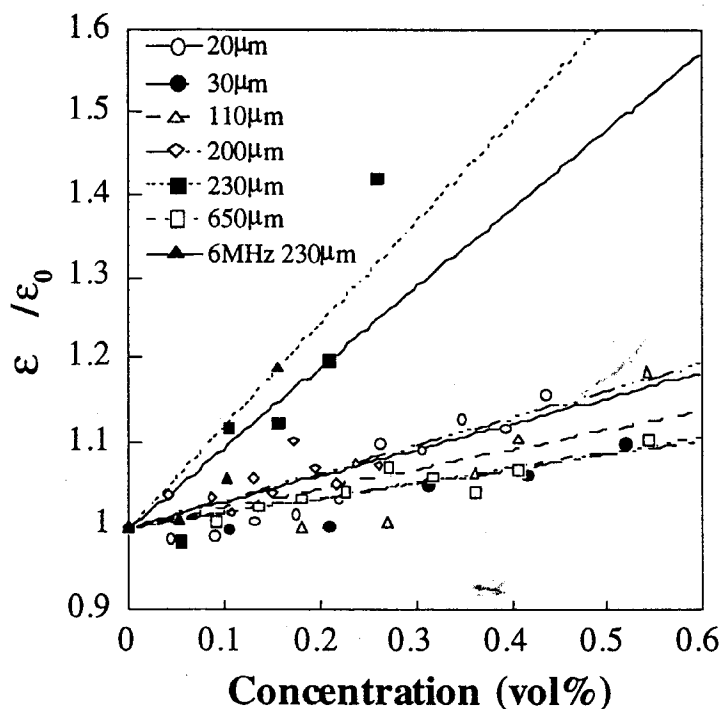


図18 非線形性 ϵ の粒子濃度依存

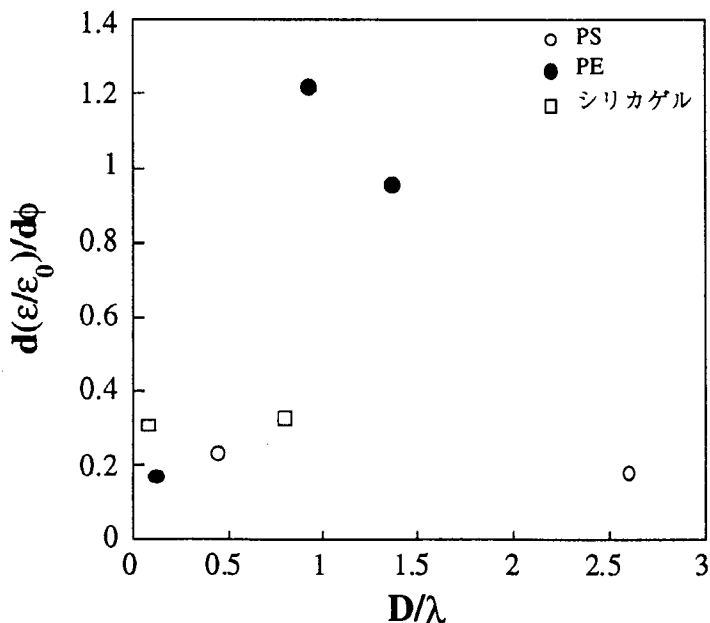


図19 粒子で生じる非線形性の D/λ 依存性

かは断定できない。

次に、基本波が粒子に当たると高調波が発生すると考えられることから、粒子一個で基本波が散乱する量と粒子一個から二次高調波が発生する量との関係を検討した(図20)。縦軸は図18の直線の傾きであり、粒子一個から二次高調波が発生する量を示している。横軸は式(10)の傾きであり、粒子一個で基本波が散乱する量を示している。図20より基本波が散乱する量と二次高調波が発生する量に相関関係があると考えられる。以上のことから、基本波が粒子に当たると、そのまま散乱される以外に高調波も発生していると考えられる。

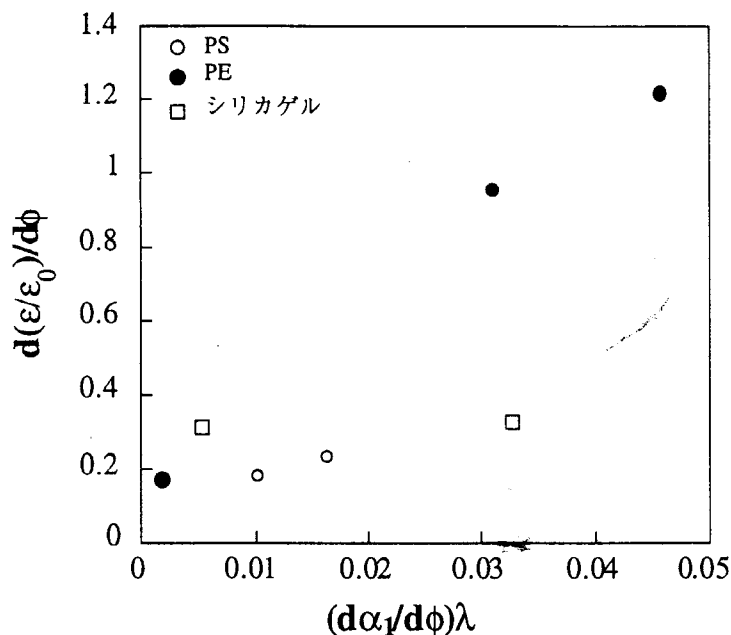


図20 粒子で生じる非線形性の減衰係数依存性

4) 結論

球状および棒状粒子分散系において超音波非線形性が粒子径とどのような関係があるのかを調べた。また、基本波と分散媒中で発生した二次高調波の散乱の影響を定量的に考慮することで分散系本来の超音波非線形性を求め、粒子から生じる超音波非線形性について検討した。その結果、

- 球状粒子分散系の場合、粒子径が波長に近いと非線形性は増加し、粒子径が半波長に近いと減少した。
- 分散粒子から生じた超音波非線形性は、粒子濃度が増大するにともなってほぼ直線的に大きくなることが分かった。
- 個々の分散粒子で音波が散乱されるときに高調波が発生していることが考察された。

参考文献

- 1) H.J.Mcskimin, and P.Anpreatch, J.Acoust.Soc.Am., 41(4), 1052-1057(1967).
- 2) J.Zhang, M.S.Kuhlensmidt, and F.Dunn, J.Acoust.Soc.Am., 89(1), 80-91(1991).
- 3) 後藤, 丸山, 田中, 小山, 第36回音波の物性と化学討論会講演論文集, p.10(1991).

- 4) 丸山, 大滝, 小山, 第37回音波の物性と化学討論会講演論文集, p.25(1992).
- 5) Adler, L. and Hiendemann, E. A. : *J. Acoust. Soc. Am.*, **34**(4), , pp.410-413(1962).
- 6) Dunn, F., Law, W. K. and Frizzell, L. A. : *IEEE, Ultrasonic Symp.*, pp527-532(1981).
- 7) Shutilov, V.A. : *Fundamental Physics of Ultrasound, Gordon and Breach Science Publishers.*, pp250-259(1988).