

## 超音波の研究に就て

平 林 興 郎

電磁氣學、光學、熱學等は夙に所謂化學に取入れられ互に關聯發達して今日の物理化學の大綱を爲してゐるが、これらと共に物理學の重要な一部門を爲す音響學は比較的関係少きものゝ如く見受けられて來た。これは音響のエネルギーの大なるものゝ得られざりし爲と思はれるが、近年に到りその強力なるものが容易に得らるゝに及び、1927年の Wood 及び Loomis<sup>1)</sup>の研究を端緒としてこの方面の研究も急激に進歩し、新しき化學の分野が開拓せられつゝある。筆者等も現場教授御指導の下に京大化學研究所に於てその研究並びに應用の途を求めんとするに當り、現在までに行はれた研究を一括する意味に於て物理化學に關聯あるものを集め以下御紹介する次第である。

### 超音波の概念及びその自然界に於ける存在

超音波即ち超可聴音波とは高周波の彈性振動の謂ひであるが、普通は 40,000 Hertz 以上の振動を指して言ふ。因みに可聴音波は16より 20,000 Hertz まで、又は 38,000 Hertz までと言はれその範圍を確然と決定することは出來ぬ。男聲女聲は平均して音階の C<sub>1</sub> 及び C 即ち周波數にして各々 130、260 内外であり、ピアノの最低、最高音はそれぞれ C<sub>2</sub> 及び A<sup>3</sup> 周波數にして約36及び3300 Hertz、ハーモニックスの範圍でも最高 C<sup>5</sup> で約 8200 Hz. である事より超音波音の高さを御想像ありたい。

超音波は人工によつて始めて得られたものでは無く、自然界には到る處に存在するものと考へられる。例へば蜂鳥が鳴き始めたときは聞へるが、その音が次第に高くなり遂には聞へなくなつてしまふが、尙ほ蜂鳥は歌ふが如く嘴を動かして居るのを見れば、超音波によつて鳴いてゐるのであらうと想像される。又家内のコホロギは 4600 Hz. でなくが、家外に住む小形のコホロギ、*Nemobius Fasciatus* は 8000 Hz. を主音として 16000、24000、36000 Hz. の音で鳴くと言はれる。従つて自然界には超音波によつて感情の表示、意志の傳達を計つてゐる動物があるとも考へられる。又雷の鳴る時、風が吹く時、氣體が let より吹出す時<sup>11)</sup>、その他衣服や手を摩擦するときの如きにも大なり小なりの強さの超音波が発生するものと考へられて居る。

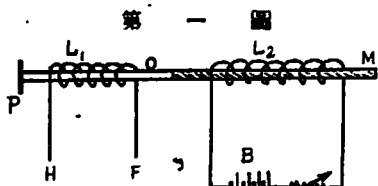
### 超音波の發生法

超音波を發生せしめるには音叉<sup>2)</sup>、ガルトン笛<sup>3)</sup>、高周波サイレンを用ひたり、火花放電の高周波電流熱により空電中に脈動的振動を起させる<sup>4)</sup>等の方法があるが、これらは周波數100 キロヘルツ程度までに限定せられ、又周波數の増加と共にエネルギーの收率が減する缺點がある。現在では物體の磁歪作用 (Magnetostriction) か、結晶のピエゾ逆効果を利用して數百乃至千キロヘルツの超音波を容易に且つ強力に得られる。この兩者について簡単に述べて見よう。

#### 【I】磁歪發振器 (Magnetostriction oscillator)

物體が磁場の作用によつて現はす歪並びに逆に物體の磁氣的性質が夫に加へられる歪によつて變化する現象を磁氣歪又は磁氣變形と言ひ、強磁性體に於て著しく認められる。即ち、強磁性物質の棒を之に沿ふ様な磁場の中に置く時、その方向に生ずる伸張又は壓縮歪(縦の Joule 効果)、その方向に垂直方向の歪(横の Joule 効果)撓みに關する歪 (Guillemin 効果)、撓れに關

する歪 (Wiedmann 効果), 容積に関する歪 (Barrett 効果) 等を生ずるが, 磁歪共振器としては主として縦の Joule 効果が利用されるのである。磁歪共振器は多くの人々によつて研究使用されて居るが(5-8) 25) 23) 111-6) 115) 120) 123) 最も適當とするのは可聴周波より30キロヘルツ程度まであり, 300キロヘルツまでが大體限度の様である。第一圖に於て, O は磁歪振動子で, 強磁性

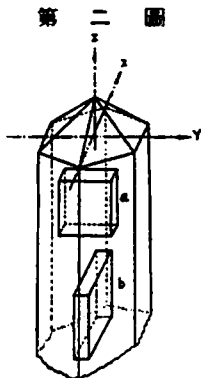


體の棒を以つて作り, P はその一端に取付けられた振動放射用の小片である。L<sub>1</sub> は振動子 O に磁歪を起さしむべき高周波電流を通す線輪でその兩端 H F は適當なる共振器に接続される。振動子としては軟鐵, 鋼, 高速度鋼等各種のものが使用されるが, 就中 K S 鋼, パーマロイ, ブリキ, ニツケル, ニクロム<sup>24)</sup>等が好ま

しい。一般に残留磁氣の多いものが良いが ニツケル, ニクロム の如き場合には第一圖に示す如く, 振動子の一端にそれと殆んど同一の太さの軟鐵又はパーマロイの棒を鑲附し, これに線輪 L<sub>2</sub> を巻いて電池 B にて勵磁する方法が採られてゐる。<sup>2)</sup> 振動子は普通圓筒状のものであるが, 廻轉筒體又は中空圓筒は能率よく動作し, ブリキはその細片を互によく絶縁して密着し使用すればよい。K S 鋼の如くヒステリシス損失の大なるもの, パーマロイの如く磁歪作用の小なるものは磁歪共振に不適當と思はれるにも拘らず良好なる動作状態を示すのは定常磁場と振動磁場とに於ける性質が必ずしも同一では無いことを示唆してゐる。磁歪共振作用の缺點は 1) 周波數と共に渦流が増加する。2) ヒステリシス損失の増加。3) 振動子の内部摩擦によつてエネルギーが失はれるのみならず, これが熱となつて現はれ振動子自身の磁氣的性質を變化せしめる。4) 周波數を増加するには振動子の大きさを小さくせねばならぬ。5) 周波數を増加するには線輪のインダクタンスを小さくしなければならず, 必然的にそれに依つて得られる磁場の強さが減少する。等であるが又得られる周波數の點に於て後述のピエゾ電氣振動に及ばない。しかし振動子を容器の形に作るならば試料に直接音波を當てることが出来る譯である。

【II】 ピエゾ電氣共振器 (Piezo-electric oscillator)

或種の結晶即ち岩鹽, 蔗糖, ソエツト鹽, 珪酸亞鉛, 電氣石, 水晶等に外力を作用せしめ歪を與へるとその方向又は直角の方向に電氣偏極を生じ, 夫々縦のピエゾ電氣効果, 横のピエゾ電氣効果と言はれる現象は1880年 J. 及び P. Curie の發見にかゝり, 其の逆効果即ち結晶體に電壓を與へると機械的の歪を生ずることは後年に到つて Lippmann に依つて發見せられた所



である。ピエゾ電氣共振器はこのピエゾ電氣現象の逆効果を利用したもので, 前述の如き結晶より適當に一片を截取し, その兩面に交番電壓を加へて之を強制せ振動しめ媒體中にその機械的振動を傳播せしめるのである。振動子としては機械的強度並びに入手の容易なる點よりして一般に水晶が用ひられてゐる。扱て第二圖 a の如く截取せられたるものを X 水晶板又はキューリー截水晶と言ひ, b の如きを Y 水晶板又は 30° 截水晶と稱へる。概して前者に屬するものが多く用ひられて居る様である。(水晶の振幅は100V につき約500萬分の 1mm と言はれる)。

水晶振動子の固有振動數は次式にて表はされる。

$$f_0(1+a\cdot\delta\theta) = \frac{1}{2l\varphi[1+(a\cos^2\varphi+r\sin^2\varphi)\delta\theta]} \sqrt{\frac{E_p}{P}(1+a\cdot\delta\theta)^2(1+r\cdot\delta\theta)(1+\epsilon_p\cdot\delta\theta)}$$

但し  $a$ ;  $XY$  平面内任意の方向に於ける線膨脹係数.  $r$ ;  $Z$  軸方向に於ける線膨脹係数.  
 $\epsilon_p$ ; 振動方向に於ける弾性率の温度係数.  $a_p$ ; 振動方向に於ける線膨脹係数  $= a \cos^2 \varphi + r \sin^2 \varphi$ .  $\varphi$ ;  $X$  水晶板の  $Y$  波動の振動方向と,  $YZ$  平面内に於て,  $Y$  軸となす角.  $a$ ; 周波温度係数. 二次以上の微小項を省略すれば,  $= a + \frac{r}{2} - (a \cos^2 \varphi + r \sin^2 \varphi) + \frac{\epsilon_p}{2} \rho$ ; 密度.  $E_p$ ; 振動方向の弾性率.  $f_p$ ; 振動周波数.  $l_p$ ; 振動方向の厚さ.

温度係数を無視すれば簡単に

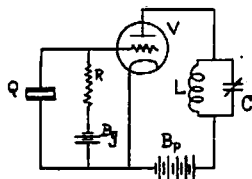
$$f_p = \frac{1}{2l_p} \sqrt{\frac{E_p}{P}}$$

となる. 常温にては実験式として次式が適用される

$$f = 2870 d^{-1}, \quad \lambda = 105 d$$

但し,  $d$  は水晶板の厚さ (mm) を,  $f$  は振動数 (キロヘルツ) を,  $\lambda$  は電波長 (m) を表はすものとする.

第三圖

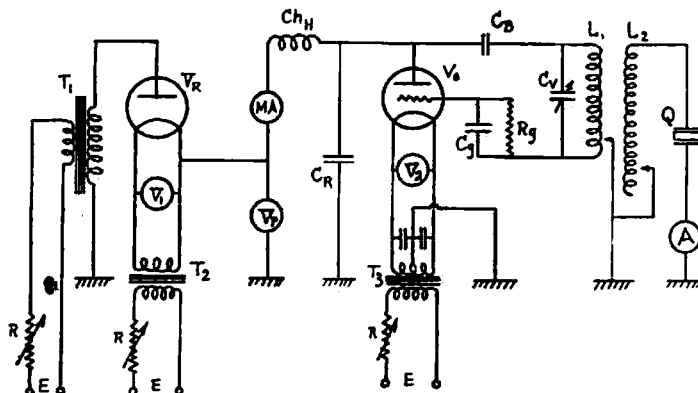


第三圖は水晶振動子の發振作用を説明するもので,  $V$  は發振用三極真空管,  $B_g, B_p$  は夫々  $V$  の格子電池, 陽極電池でその動作點を決定する爲のもの,  $Q$  は水晶振動子,  $L$  及び  $C$  は振動回路を形成する誘導並びに容量である. 今  $Q$  が自己振動数を以つて振動せるものとするとその両面に生ずるピエゾ電氣壓が  $V$  の格子に供給され, それに相當する陽極電流が流れる. その際  $LC$  振動回路

のイムピーダンスに依つて生ずる電壓降下の一部が  $V$  の陽極, 格子間の容量  $C_1$  を經て  $Q$  に與へられ, 従つて  $Q$  は振動を繼續する. しかし  $LC$  回路の固有振動数があまりに  $Q$  の固有振動数と相異するときには發振を停止してしまうから, 兩者は同一なる事が必要であり, 又此時水晶は最も強く振動する. 以上は發振装置として容量反作用回路 (Capacitive reaction circuit) についてその大様を述べたのであるが, 勿論誘導反作用回路 (Inductive reaction circuit) 並びに誘導容量反作用回路 (Combined inductive and capacitive reaction circuit) も利用し得られ, 特に後者はハートレー回路 (Hartley circuit) として廣く用ひられてゐる. 第四圖, 第五圖にその單球及び二球式 (Push Pull) 發振器の代表的なるものを示す. 第六圖は當研究室に於て使用中の装置の結線を表はすもので, 多くの人々によつて用ひられたものと殆んど同一のものである.<sup>1) 10~13)</sup> 圖の如く, 發振管  $V_0$  の陽極電流供給の爲に四個の整流管による全波整流と二個宛の低周波塞流線輪と固定紙蓄電器による Choke in-put の濾波回路とを組合はして使用せるは, 電源の電壓變動率をよくする爲と; 交流が發振管の陽極損失に及ぼす惡影響, 又その尖頭電壓が結晶に及ぼす影響を避け, 而して發振の安定を得る爲の目的に外ならぬ. 發振回路の調整には,  $C_v; R_g$  の調節と同時に  $L_1, L_2$  の捲數並びにその相互結合度を微細に調節して水晶の振動数と合致せしめることが必要で, 最も注意すべき處である. 使用せる水晶振動子は約 6mm で 480 キロヘルツ, 630m と概算される. 振動子の両面はまづ銀鍍し, この上にやゝ厚く銅鍍して電極とし, 第七圖の如く装置する. 反射板  $R$  は電極を兼ねる. 振動子の両面に加はる高電壓絶縁の爲, 音波の傳達を容易ならしむる爲, 並びに振動子のダムパーとしての用を爲す目的で一般に變壓器油の中に装置するが, 流動パラフィン, キシロール,<sup>14)</sup> パワーの弱いときには水, ベンゼン<sup>15)</sup> も使用し得られ, 勿論空氣中にそのままでも使ふことが出来る.

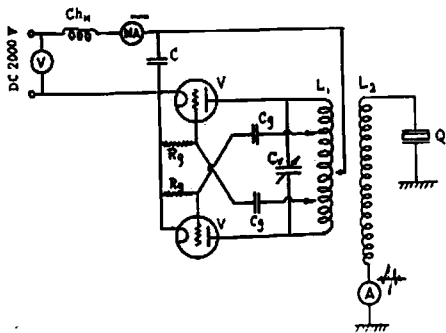
水晶振動子は上記の如く二面に鍍金して電極とする外, 二板の厚い金屬板の間に水晶を挟み,<sup>16-21)</sup> 又は下面は鉛板, 上面は鉛鍍としてその間に水晶板を挟みこれ全體として振動させる方

第四圖

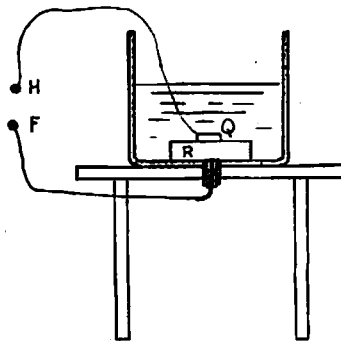


- $V_0$ : 發振球       $V_R$ : 整流球       $C_R$ : 平滑用固定蓄電器  
 $C_B$ : プロツキング蓄電器       $C_g$ : グリッド蓄電器       $C_V$ : 發振用可變蓄電器  
 $R_g$ : グリッド抵抗       $R$ : 電壓調整可變抵抗       $Ch_H$ : 高周波塞流線輪  
 $L_1$ : 一次發振線輪       $L_2$ : 二次線輪       $Q$ : 水晶振動子  
 $T_1$ : プレート電壓用遮算變壓器       $T_2$ : 整流球フィラメント加熱用變壓器  
 $T_3$ : 發振球フィラメント加熱用變壓器  
 $V_1$ : 整流球フィラメント電壓計       $V_2$ : 發振球フィラメント電壓計  
 $V_p$ : 發振球プレート電壓計       $MA$ : 發振球プレート電流計(直流ミリアンメーター)  
 $A$ : 二次側振動電流計(高周波電流計)       $E$ : 交流 100V 電源

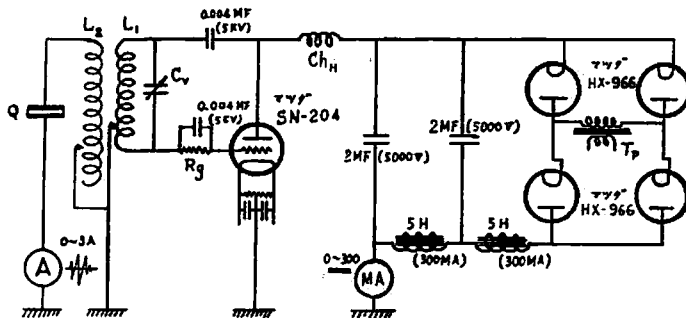
第五圖



第七圖



第六圖



- $L_1$ : 徑 22cm, 45T       $L_2$ : 徑 11cm, 200T       $R_g$ : 0~30,000Ω  
 $Ch_H$ : High freq. choke coil       $C_V$ : 1000 MMF (5000V)       $T_p$ : Stey up to 2000 ACV

法<sup>16)</sup>もある。又音波發生の能率をよくする爲に、水晶の下面と反射板との間に空隙をおき、水晶を振動の節に支へる法、<sup>22)</sup> 音波の集中を計る爲に水晶を凹面に載る法<sup>23)</sup>等も考へられて居る。

水晶板によるピエゾ電氣發振器は數百キロヘルツの値に最も適してゐるが、水晶の厚さを0.2mm以下に載る事は工作上普通には出来ぬ事であるから、1500キロヘルツ以上を要求する場合には電氣石(1mmにつき約80m)を用ふるか、特別の工作によつて薄い水晶板を作るか、又は厚い水晶板の高調波を利用する發振方法によるかする。現在までに得られた周波數の記録として、氣體中に於ては Petrizilka の 32,800 KC, 石井千尋氏の 2892 KC, 流體中には Lucas の 20,700 KC,<sup>26)</sup> Bergmann の 25,200 KC,<sup>27)</sup> 雄山平五郎氏の 42,550 KC 等であらう。水晶自身の振動數では Sokoloff の得た 135,000 KC が最高かと思ふ。

### 超音波の氣體中に於ける性質

空氣中の超音波の速度は可聴音波と變らない。<sup>29-36)</sup> 一例をあげれば<sup>29)</sup> 常溫にて 331.76m. sec<sup>-1</sup> であるが、水蒸氣や炭酸瓦斯の存在に於ては著しく影響される。ゴム製の凸レンズ形の袋を作り、炭酸ガスを入れ、これに超音波をあてるときは恰も光に於ける硝子レンズの如く、音波が焦點に集中する現象があるのは感音焰によつて明かに知ることが出来る。尙ほ氣體中の音波の吸收、分散については田村氏の紹介<sup>37)</sup>を参照せられたい。

### 固體に對する性質

固體についての研究はあまり多くは無い。<sup>101)</sup> <sup>102)</sup> 油に對しての反射の割合は、一例を挙げると 250 KC に於て次の如くである。<sup>103)</sup>

	空氣	鋼	眞鍮	硝子	大理石	フェルト	ペークライト
厚さ(mm)		20	8	7.5	40	40	105
反射%	100	100	99.5	94.8	71.6	83.7	60

又物體の通過の割合は<sup>21)</sup>

水	硝子	鋼	青銅	櫛	鍊鐵	アルミニウム	銅
25	21	16	14	10	11	8	6

エポナイト中の音波勢力損失は 4% cm<sup>-1</sup> の如く他のものに比して極く少く、透明度が著しいので、レンズ、プリズム等が作られる。<sup>38)</sup> 固體中の傳播速度は、ペークライト 2460m. sec<sup>-1</sup> アルミニウム 5120m. sec<sup>-1</sup> 等である。<sup>21)</sup> <sup>39-44)</sup> <sup>108)</sup>

硝子管はその寸法に應じて鐘狀振動を爲し、<sup>45)</sup> <sup>46)</sup> 棒の振動の場合には横波の生ずることが知られてゐる。<sup>41)</sup> <sup>42)</sup> <sup>50)</sup> 尙ほ亞鉛棒に張力壓力を週期的に加へて破壊せしめる場合、棒中に 1240 KC の超音波の發生を認めたとの報告もある。<sup>42)</sup> <sup>106)</sup>

Malov<sup>49)</sup> は Suspension Vane を用ひて 573 KC で油中に於ける各種固體の吸收係數を測定した。<sup>49)</sup> Paolini<sup>50)</sup> に依れば、流體中に於ける固體の吸收度はその roughness に比例し、面が完全に平滑なる場合には規則正しく反射する事を認めた。

### 液體中に於ける性質

液體中には超音波は比較的良く傳播する。水晶振動子を變壓器油その他の中に裝置するのもその理由の一つである。速度の測定も可成爲されて居るが、<sup>51)</sup> <sup>113)</sup> その内二三例をあげると、

變壓器油.....	1580m. sec <sup>-1</sup> (16°C 73~143KC)	1865m. sec <sup>-1</sup> 1410.7m. sec <sup>-1</sup> (20°C 464KC)
蒸溜水.....	1484.2 (20°C 437.6KC)	1430
食鹽水.....	1492 (0.99% )	1520 (7%)
エーテル.....	1121 (20°C )	

の如きものであるが、大體に於て周波數の影響は餘り認められず、<sup>111)</sup> 温度の上昇と共に増加の傾向がある。<sup>79)</sup> Wilson 等は、<sup>82)</sup> 390~500 KC に於て Pierce 干涉計<sup>80)</sup> により音の速度を測定し、二種の非反應性有機混合液中にては温度並びに重量混合比に比例する事を知つた。周波數が可成大きな範囲になると前記干涉計は使用し難くなるので、超音波に依つて得られる廻折スペクトルより速度の測定をする。

超音波の波長が短くなると液中の定常波が廻折格子の如く作用する。<sup>27)</sup> <sup>81)</sup> <sup>83~89)</sup> <sup>123)</sup> <sup>127)</sup> 即ち液中に超音波の定常波を生ぜしめ、振動子の面に平行に光を當てる時は光の廻折が寫眞乾板に認められる。今光束線の deviation を  $\alpha$  とすれば maximum illumination は次の如くなる<sup>80)</sup>

$$\alpha = \sin^{-1} p \lambda_1 / \lambda_2$$

[茲に  $\lambda_1$ : 空氣中に於ける光の速度,  $\lambda_2$ : 水中に於ける音の速度,  $p$ : 干涉の次數]

この光の廻折を利用して音の強度、音場の模様、水晶の振動等を知る事が出来る。又此廻折スペクトルの光の強さを測定して液體の音波に對する吸收度を知る事が出来る。この方法に依つて得た結果は理論値の10倍大であつた。<sup>87)</sup> E. Paolini<sup>80)</sup> は液體の吸收係數  $K$  に就いて、次の式を確めてゐる。即ち、

$$p = p_0 e^{-Kx}$$

但し、 $p_0$ : 水晶音源附近の壓力,  $p$ : 水晶音源より  $x$  cm の距離にある壓力,  $K$ :  $\text{cm}^{-1}$  にて表はされる吸收係數。

Biquard<sup>81)</sup> は次の如く表はして居る。

$$K = 2\eta\omega^2/3\rho V^3 + a^2cT\omega^2/2\rho V]C^2$$

[茲に  $\eta$ : 粘度,  $\omega$ : 周波數,  $\rho$ : 密度,  $V$ : 音の速度,  $T$ : 絶對温度,  $a$ : 恆容膨脹係數,  $c$ : 熱傳導度,  $J$ : 熱の仕事當量,  $C$ : 熱係數]

即ち、吸收係數は周波數  $\omega$  の二乗に従つて變化する。超音波の研究にはその周波數のみならず音壓を知る事も大切であるが、音波勢力が強いときには適當な測定方法が無い。液表面に直径の大きな硝子圓板を置き、その支へる重量に依つて知る法、<sup>12)</sup> 毛細管の一端を漏斗とし、その内面に於ける輻射壓を水壓として大氣壓との差を毛細管中の液の高さで知る “Funnel Gauge” なる比較的の測定法、<sup>61)</sup> 音壓による噴油の高さを計る法、又は一定の物質に一定時間音波を吸收せしめその測度上昇による法、その<sup>25)</sup> <sup>62)</sup> 他色々のものが考へられて居る。音壓の測定と同時に、音場についても研究が爲されて居るが<sup>62)</sup> <sup>63)</sup> <sup>64)</sup> <sup>65)</sup> <sup>72)</sup> <sup>125)</sup> <sup>126)</sup> 詳細は省略する。液體中にて超音波の示す各種の性質中主なるものについて以下御紹介する。

熱作用 超音波の性質として熱作用はその著しいもの一つである。2KW の装置<sup>12)</sup> では水の温度上昇は  $1^\circ/\text{cc}/3\text{sec}$ . であるが、適當に冷却する事に依つて實驗中  $2^\circ\text{C}$  の上昇に止めるのは困難なことでも無い。<sup>66)</sup> 又音波のみでなく電氣的にも温度上昇の作用のある事も注意せねばならぬ。界面に於ては温度上昇が特に著しく、試験管に入れた試料もその中に硝子玉等を入れておけば一層速く熱せられ後述の Accumulator に手を觸れば火傷を受ける。この温度上昇作用に依つて他の作用の説明出来る事もあるが、ステアリン酸エテル (融點  $30\sim 31^\circ\text{C}$ ) が  $28^\circ\text{C}$  の水中にて溶解せず、<sup>67)</sup> 單極電位差にも影響無きこと<sup>68)</sup> を見ると温度上昇の作用は少いと言

ひ得る。

**気泡の発生** 超音波はその傳播する際に媒體に溶解して居る氣體を追出す作用がある。變壓器油中にて超音波を發生せしめるときにも大小無数の泡の發生が認められる。この現象を“Cavitation”<sup>(104) (105) (107)</sup>と稱して居る。Rickards, Loomis<sup>1)</sup>によれば、發生瓦斯の容積に對する瓦斯の溶解容積の比が酸素 3.7~2.3, 窒素 2.8~2.6 なる價を得てゐる。空氣の代りに炭酸ガス, 硫化水素等が溶けてゐるときには氣泡が發生せぬが,<sup>15)</sup> これらのガスが音波をよく吸収する爲ではないかと思はれる。毛細管現象の著しい液では氣泡は發生しない。尙ほ空氣が溶解瓦斯なるとき、發生せる氣體は完全に空氣であるが、有機溶液の時の氣泡は空氣 89%, 有機物 11%との報告も見受けられる。<sup>69)</sup> 氣泡の發生は、外壓が非常に減壓又は高壓なるときには停止してしまふ。“Cavitation”は超音波の化學的作用の原因として最も重要な特性の一つである。

**沸點降下** 脱氣せる水, トルエン, 四鹽化炭素等は超音波放射の下にはそれらの沸點の1~2°C 下で沸騰始めることが知られて居るが,<sup>1)</sup> これも cavitation が理由の一を爲すのであらう。

**乳化作用** ベンゼンと水を試験管に入れて超音波を當てると直ちに白濁してエマルジョンが生成する。音波が弱いときは乳化は界面より起りこれが次第に混合して行くのが見受けられる。液の脱氣を完全にするか、外壓を甚しく高壓又は低壓にして cavitation が起らぬ様にするると乳化も生じない事から見ると水と油の如きものゝ乳化は cavitation に依るものであらうと想像される。<sup>67) (69)</sup> 就中“cavitation の破壊”が起るときに發生する烈しい機械的衝擊作用が最も有效な原因であると考へられてゐるが,<sup>69)</sup> cavitation の破壊に有效であると思はれる外壓の増加は、事實脱氣せざる液に於て外壓 1500mm Hg にて乳化作用が盛んなる事にても立證されるであらう。

水或ひは油と水銀を約 10:1 の割合で試験管に入れ、これに超音波を當てると水銀のエマルジョンが出来る。この際は、cavitation の破壊が起り難い真空中又は cavitation の起り難い高外壓のときにも分散媒に石鹼, ゼラチン, リサルピン酸等の保護劑が存在する限りはエマルジョンが生成される。水銀中に水泡を送るとき、これが薄い水銀膜に包まれて浮上り水中で破壊して水銀が雲状に分散するのが見受けられるが、これが超音波の烈しい攪拌作用によつても起り得るとは想像に難くない。故に水銀のエマルジョンの生成には必ずしも cavitation を必要とはしないらしい。石油エーテル, ベンゼン, トルエン, エーテル, メチルアルコールはエマルジョンとならず、ニトロベンゼン, 高級アルコール, グリセリン等には濃厚な乳濁化が認められ、前者の如きエマルジョンを作り難い物質にも保護劑を入れるときには乳濁化が生ずるのを見ると、分散媒自身の保護性が根本的なものと考へられる。<sup>70) 71)</sup> かくして得られた水銀粒子は大約  $1 \pm 0.5 \mu$  の大きさを持ち、水, 硝酸水銀並びに硝酸トリウム溶液では正に、濃厚なる枸橼酸, 枸橼酸アムモニウム, アムモニアに於ては負に、等電點の附近では正負同數に帶電して居る。<sup>71)</sup> 尙ほ水銀エマルジョンの保護劑としては、硝酸, 過マンガン酸カリの如き酸化劑, フェロシアン, フェリシアレイオン, アムモニヤ<sup>71)</sup>等がある。溶解せる空氣にも保護作用がある。<sup>70) (122)</sup>

ウッドメタル, ガリウム,<sup>72)</sup> パラフィン, ステアリン酸,<sup>59)</sup> カリウム, ナトリウム, 硫黄<sup>85)</sup> その他 Al, Zn, Fe, Sn, Cu, Sb, Bi, Au, Pt, 硫酸バリウム<sup>73)</sup> もコロイドとする事が出来る。

**ゾル・ゲルへの作用** Thixotropic gel 及び或種の親水ゲルは超音波によつて液化せられる。<sup>16) 17) 75)</sup> 手で振つてもゾルになる様な Thixotropic gel ならば殆んど瞬間的にゾルへ轉移する。水酸化第二鐵, 水酸化アルミニウムの水に於けるゲル, マロン酸バリウムのメチルアルコール又はグリセリンへのゲルについてこれらの現象が認められる。試験管中にて水酸化アルミニウ

ム等のゲルは超音波をあてると液化は先づゲルと空気との界面より起り、もしゲルの中に気泡が澤山含まれてゐる場合にはそれらの界面に於てゲルが液化し始める。一度液化したゲルも一定時間経過すれば再びもとのゲルに戻るものである。

珪酸ゲルに超音波を當てても外観は變化を認められないが、著しくゲルの弾力が無くなり、所謂網状粗織が破壊されたものと思はれるがこれも時間と共に回復する。

ゼラチンのあまり固く無いゲルは粘度の高いゾルに變化するが、この回復は thixotropic gel の場合よりも遅い。即ち超音波はゲルをゾルに變化せしめる以上の作用は有してゐないらしい。

尙ゼラチン、Gum Acasia、ステアリン酸ソーダのゾルは超音波に當てると粘度を減少し、時間と共にその作用は著しくなるが、<sup>70)</sup> ステアリン酸ソーダを除く他の二つは時間の経過と共に粘度を恢復する。

水酸化アルミニウムを稀鹽酸に入れ、又はスルフォサリチル酸水銀を水の中に入れて超音波を當てると容易に分散する。又ゼラチンは水中にてそのまま放置せるときよりも遙に速く膨潤するが、これは熱作用によるものでは無いかと思はれる。

保護せぬ金コロイドに微量の電解質を加へて紫色にまで凝集せしめたものに超音波を與へると Cassius braun 位いまでには解膠するが、金コロイドそのままに超音波をあて顕微鏡で見ると緑色の粒子即ち比較的大きな粒子の増加してゐることが認められる。又卵蛋白を蒸留水で適當に稀釋し、大部分のグロビュリンを除いてアルブミンのみとなしたものに超音波を與へると數分で混濁を生じ細片の沈澱することが知られてゐる。<sup>71)</sup> Wu, Liu<sup>15)</sup> は液が空気を含んで居る時に生ずる沈澱は顕微鏡的には微小な気泡を含んで居ると述べてゐる。CO<sub>2</sub> 又は H<sub>2</sub>S で飽和された液の場合には沈澱が生じないが、或はこの凝集作用は cavitation に依るものではないかと思はれるが、未だ明かでは無い。

僅かの攪拌によつて凝集する様な不安定なゾル、例へば gum mastic, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> のゾルの如きは超音波に依つて濁濁を來すのみで、定常波が出來た場合には凝集は起らぬ。<sup>72)</sup> 以上の如く、ゾル又はゲルに對しての作用はやゝ不明確であるが、實驗に當つては熱作用等のことも考へねばならぬであらう。

反應速度の促進 不均一系の反應について森口氏の研究がある。<sup>11), 63), 74)</sup> 超音波は (1) 有效反應表面積 (ガス發生の際)、(2) 不活性度 (3) 擴散層の厚さ (4) 過電壓の諸因子に影響を及ぼし、其結果反應速度に變化を來すものと考へられる。例へば亞鉛に稀硫酸を作用せしめるとき、超音波の放射の下にては液は清澄となり水素は大きな泡となつて液を去るのみならず、反應速度も數倍となる。又炭酸カルシウムに硫酸を作用せしめるとき普通なれば間もなく反應は停止してしまふが、超音波の下には反應の速度も速く且つ繼續する。前者は (1), (3), (4)、後者は (1), (2), (3)、に影響を及ぼせるものと考へられる。

酸化作用 超音波は又各種の酸化作用を呈する。Liu, Wu は指示薬を入れ緩衝せる液又は緩衝せざる液に超音波をあてると、もしも液が空気又は酸素にて飽和されてゐる場合には褪色し、脱氣せるか又は水素にて飽和せる液では褪色せぬ事を認めた。Schmidt 等は Bromo-thymol blue<sup>12)</sup> の脱氣せる稀薄水溶液に苛性曹達を加へて藍綠色を呈せしめ之に超音波を與へると黄色に變じたる事より、色素分子に影響あるものと述べて居る。<sup>91)</sup> 即ち色素分子は分解して水素イオンを發生する。尙ほ、Richards, Loomis<sup>9)</sup> の報じた Iodine cracking reaction 並びに Dimethyl sulphate の加水分解の反應促進は實驗に用ひた Bromo-thymol blue の變化に依るものであると Schmidt は反對して居る。Beuthe<sup>10)</sup> は液中に酸素の存在に於て、溶解して居る窒素が硝酸、



アムモニヤにまでなり、又沃度加里より沃度の分離<sup>92)</sup>、過マンガン酸加里より二酸化マンガンゾルの生成を認めた。尙ほ Scahmid<sup>91)</sup> は硫化水素水より硫黄ゾルの生成及び水溶液に於て過酸化水素の發生を硫酸チタウムを以つて検出した。Liu, Wu<sup>92)</sup> は四鹽化炭素、クロロフォルムより鹽素の分離を認め、超音波の示す酸化作用は cavitation の際に生ずる微小酸素泡の表面が活性化され水と化合して生じた過酸化水素に由るものと説明して居る。

蒸留水に一定時間以上超音波を與へると水の PH が減少する事實がある。<sup>93)</sup> 實驗に於て使用する蒸留水は豫め充分に脱氣し、試験管も硬質又はエナ硝子のものを用ひてアルカリの溶出による影響を避けなければならぬ。空氣中に於て蒸留水に超音波を與へると約 20~30 分間に於て PH 4.3 附近にまで減少し一定となり、炭酸ガス中には 10~20 分間で同じくこの値に達し、眞空中にてはこの PH の減少が認められない。水の PH の減少は過酸化水素の生成に依るものではないか共言はれるが、<sup>91)</sup> 上記の實驗に徴して寧ろ炭酸ガスが溶け込んだ爲と見るのが至當と考へられるが普通の場合に炭酸ガスを飽和せしむれば PH は 5、採取直後の天然炭酸水でも 4.8 にしか達して居らぬ事より、超音波放射の際には炭酸ガスがそのエネルギーを吸収して特殊の勵起された状態にあるものと考へてゐる。

その他 Richards,<sup>1)</sup> Loomis はフラスコの首を細めて音波を集中せしめると (Accumulator) 三沃化窒素の爆發、黄色沃化水銀の 120°C 以下での赤色への轉移、過熱せる四鹽化炭素の急激なる蒸發、水中より過飽和の炭酸瓦斯の脱出等を認め、Szalay<sup>13) 124)</sup> は澱粉、アラビヤゴム、ゼラチン等の分解を研究した。

Marinesco<sup>94) 95)</sup> は寫眞乾板又は印畫紙への作用を研究して潜像に對する補力作用を又未露出の乾板については僅かにカブリを生ぜしめる事を認めた。

その他生物學的には溶血作用、溶殺作用 (Stromatolysis) 小動物又は微生物の致死作用等について數多くの研究が爲されてゐるが省略することとする。

### 超音波の應用

歐洲大戰當時、Langevin は海中に超音波を發射し、その反射を受信する事によつて潜水艦の位置を知る方法を考へた。超音波を一名 Langevin wave と言ふ所以である。同様な方法が海深測量、<sup>96) 99)</sup> 海底の狀況觀測、<sup>96) 97)</sup> 水中通信等<sup>100)</sup> に利用せられ、我國でも松平正壽氏始めその他の方々の功績も亦顯著である。魚群<sup>100)</sup> 氷山<sup>101)</sup> の探知、有線通信<sup>9)</sup> にも利用し得、又水晶片のピエゾ電氣振動は高周波電氣工學に於て、波長計、<sup>110)</sup> 或は發振器の周波數の Stabilizer として廣く使用されて居る<sup>112)</sup> は言を俟たず、將來は醫學的にも何らか應用の途が講ぜられるものと信じて居る。

以上超音波に就いて斷片的な御紹介をしたが、多數の文獻の内少數のものを出したに過ぎない。尙ほ讀者の御研究の一助にもと、本文に引用せざる文獻をも記しておいた。

(12. 27. 1935)

### 文 獻

- |   |   |
|---|---|
| 1) Richards, W. T. & Loomis, A. L., J. Am. Chem. Soc., 49, 3086 (1927). | 6) Pierce, G. W., I. R. E., 17, 42 (1929).                                      |
| 2) König, R. Wied. Ann., 69, 621 (1897).                                | 7) Chambers, L. A., & Gains, N., J. of Cell. and Comp. Physiol., 1, 451 (1932). |
| 3) Edelmänn, A., Ann. Physik, 2, 469 (1900).                            | 8) Williams, O. B., & Gains, N. J., Infect. Diseases, 47, 485 (1930).           |
| 4) Altberg, W., ibid. 23, 267 (1907).                                   | 9) 渡瀬讓, 應用物理, 4, 387 (昭和10年).   |
| 5) Gains, N., Physics, 3, 209 (1932).                                   |   |

- 10) Beuthe, H., Z. physik. Chem. [A], 163, 161 (1933).
- 11) 森口信男, 日本化学會誌, 54, 949 (昭和8年).
- 12) Wood, R. W. & Loomis, A. L., Phil. Mag., 4, 417 (1927).
- 13) Szalay, A., Z. physik. Chem. [A], 164, 234 (1933).
- 14) Schmidt, F. O. Olsen, A. L. & Johnson, C. H., Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 25, 718 (1928).
- 15) Hsien Wu & Szu-Chin Liu, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 28, 782 (1930).
- 16) 17) Freundlich, H. Rogowski, F. & Söllner, K., Z. physik. Chem. [A], 160, 469 (1932), Kolloid-Bih. 37, 228 (1932).
- 18) 19) 20) Langevin, M. P., Brit. Pat. No. 145691 (1920), Publ. Spec. No. 3. Bur. Hydrogr. Internat. Monaco., 大日本帝國特許 第64260 號 (1925).
- 21) Sokoloff, S. J., E. N. T. 6, 454 (1926).
- 22) 雄山平三郎, 電氣學會大會豫稿 (昭和10年4月).
- 23) Gruetzmacher, J., Z. Physik, 96, 342 (1935).
- 24) 松平正壽, 電氣學會大會豫稿 (昭和7年4月).
- 25) Idc, J. M., I. R. E., 1216 (1931).
- 26) Lucas, R., Biquard, P., J. de Physique et le Radium, 3, 464 (1932).
- 27) Bergmann, L., Physik. Z., 34, 761 (1933).
- 28) Norton, G. A., J. Acoust. Soc. Am., 7, 16 (1935).
- 29) Pierce, G. W., Proc. Am. Acad. Soc., 60, 275 (1925).
- 30) 31) Pielemeier, W. H., Phys. Rev., 34, 1184 (1929), 38, 1236 (1931).
- 32) Hubbard, J. C., *ibid.* 36, 1668 (1930).
- 33) Reid, C. D., *ibid.* 35, 814 (1930).
- 34) Vance, C. B., *ibid.* 39, 737 (1932).
- 35) Kao, P. T., Compt. rend., 193, 21 (1931).
- 36) 石井千尋, 理研彙報, 11, 564 (1932).
- 37) 田村幹雄, 本誌 9, (紹), 264 (昭和10年).
- 38) 松平正壽, 日本學術協會大會講演 (昭和2年度).
- 39) Boyle, R. W., & Lehmann, J. F., Trans. Roy. Soc. Canada, 21, 115 (1927).
- 40) Boyle, R. W., & Fromann, D. K., Nature, 126, 603 (1930).
- 41) Boyle, R. W., & Sproule, D. O., Can. J. of Res., 5, 601 (1931).
- 42) Fromann, D. K., Phys. Rev., 35, 264 (1930).
- 43) Richards, W. T., Nat. Acad. Sci. Proc., 17, 611 (1931).
- 44) Röhlich, K., Z. Physik, 73, 813 (1932).
- 45) Kröncke, H., Z. f. t. P. 13, 196 (1932).
- 46) Kröncke, H., Physik. Z., 33, 733 (1932).
- 47) Ruedy, R., Canad. J. of Reseach, 7, 86 (1932).
- 48) Prosad, K., & Sharan, S., Nature, 131, 804 (1933).
- 49) Malov, N. N., & Rschewski, S. N., H. F. T. 40, 134 (1932).
- 50) Richard, W. T., J. Am. Chem. Soc., 51, 1725 (1929).
- 51) Schamidt, F. O., Protoplasma, 7, 332 (1929).
- 52) 53) Boyle, R. W., & Lehmann, J. F., Roy. Soc. Canada Trans. 19, 169, 167 (1925).
- 54) Boyle, R. W. & Taylor, G. B., *ibid.* 19, 197 (1925).
- 55) 56) Hubbard, J. C., & Loomis, A. L., Nature, 120, 189 (1927), Phil. Mag., 5, 1177 (1928).
- 57) Freyer, E. B., Hubbard, J. C., and Andrews, D. H., J. Am. Chem. Soc., 51, 759 (1929).
- 58) Freyer, R. B., *ibid.* 53, 1313 (1931).
- 59) Randall, C. R., J. of Res. Bear. Std., 8, 79 (1932).
- 60) Klein, F., & Hershberger, W. D., Phys. Rev., 37, 760 (1931).
- 61) Richards, W. T., J. Am. Chem. Soc., 51, 1725 (1925).
- 62) Pohlmann, R., Naturwiss., 23, 511 (1935).
- 63) Grossmann, E., Physik. Z., 35, 83 (1934).
- 64) Stenzel, H., E. N. T. 6, 239 (1927).
- 65) McLachlan, N. W., Proc. Roy. Soc., 122, 604 (1929).
- 66) Harvey, E. N., Am. J. Physiol., 91, 284 (1930).
- 67) Harvey, E. N., Biol. Bull., 59, 306 (1930).
- 68) 森口信男, 日本化学會誌, 55, 749 (1934).
- 69) 70) Bondy, C., & Söllner, K., Trans. Farad. Soc., 31, 835, 843 (1935).
- 71) Bull, H. B., & Söllner, K., Kolloid-Z., 60, 263 (1932).

- 72) Malov, N. N., Hochfrequenztechn. u. Elektroakustik, **42**, 115 (1933).
- 73) Marinesco, N., Compt. rend., **196**, 346 (1933).
- 74) 森口信男, 日本化学會誌, **55**, 751 (昭和9年).
- 75) Marinesco, N., Compt. rend., **194**, 1824 (1932).
- 76) 木村修, 日本化学會誌, **56**, 842 (昭和10年).
- 77) Schmidt, F. O., Olsen, A. L., & Johnson, C. H., Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **25**, 718 (1928).
- 78) Bautaric, A., & Bouchard, J., Bull. Soc. Chem., **51**, 543 (1932).
- 79) Boyle, R. W., Lehmann, J. F., & Morgan, S. C., Trans. Roy. Soc. Canada, **22**, 371 (1928).
- 80) Paolini, E., Acta Frequenza, **11**, 357 (1932).
- 81) Biquard, P., Compt. rend., **197**, 309 (1933).
- 82) Wilson, E. B., Richards, W. T., J. Physik, (1932).
- 83) Debye, P., Physik. Z., **33**, 849, (1932).
- 84) Lucas, R., Compt. rend., **195**, 1066 (1932).
- 85) 86) Biquard, P., Rev. d'Acoustique, **1**, 315 (1932). Compt. rend., **196**, 257 (1933).
- 87) Bär, R., & Meyer, E., Physik. Z., **34**, 393 (1933).
- 88) Hiedemann, E., & Ashbach, H. R., *ibid.* **34**, 761 (1933).
- 89) Lucas, R., & Biquard, P., Compt. rend., **194**, 2132 (1932).
- 90) Liu, S. C., & Wu, H., J. Am. Chem. Soc., **54**, 791 (1932).
- 91) Schmidt, F. O., Johnson, C. H., & Olsen, A. L., *ibid.* **51**, 370 (1929).
- 92) Liu, S. C., & Wu, H. *ibid.* **56**, 1005 (1934).
- 93) 雄山平三郎, 電氣學會雜誌, **53**, 1088 (昭和8年).
- 94) Marinesco, N., & Trillat, J. J., Compt. rend., **196**, 858 (1933).
- 95) Marinesco, N., & Reggiani, M., Compt. rend., **200**, 548 (1935).
- 96) Rust, H., Naturwiss., **24**, 387 (1935).
- 97) Stocks, T., *ibid.* **24**, 380 (1935).
- 98) Service, J. H., J. Frank. Inst., **206**, 779 (1928).
- 99) Powell, J. H., *ibid.* **203**, 791 (1927).
- 100) 木村喜之助, 水産講習所試験報告, **24**, 55 (1929).
- 101) Boyle, R. W., & Reid, C. D., Roy. Soc. Canada Trans., **20**, 233 (1926).
- 102) Boyle, R. W., & Lehmann, J. F., Phys. Rev., **27**, 518 (1926).
- 103) Boyle, R. W., & Taylor, G. B., Roy. Soc. Canada Trans., **20**, 245 (1926).
- 104) Boyle, R. W., *ibid.* **16**, 157 (1922).
- 105) Boyle, R. W., & Taylor, G. B., Phys. Rev., **27**, 518 (1926).
- 106) Boyle, R. W., Trans. Roy. Soc. Canada, **16**, 293 (1922).
- 107) Lang, R. J., *ibid.* **16**, 163 (1922).
- 108) Prasad, M., Kolloid-Z., **33**, 279, (1923).
- 109) Harris, R. G., Hydrographic Rev., **2**, 51 (1924).
- 110) Pierce, G. W., Proc. Am. Acad. Soc., **59**, 81 (1924).
- 111) Boyle, R. W., & Taylor, G. B., Roy. Soc. Canada Trans., **21**, 79 (1927).
- 112) 渡邊寧, 電氣學會雜誌, **47**, 835 (1927).
- 113) Hubbard, J. C., & Loomis, A. L., J. opt. Soc. Am., **17**, 295 (1928).
- 114) Pierce, G. W., Proc. Am. Acad. Soc., **63**, 1 (1928).
- 115) 116) Vincent, J. H., J. Soc. Inst., **6**, 89 (1929), Phys. Soc., **41**, 476 (1929).
- 117) Taylor, G. B., & Sproule, F. O., Roy. Soc. Canada Trans., **23**, 91 (1929).
- 118) Muzzey, D. S., Phys. Rev., **36**, 935 (1930).
- 119) Hartmann, J., Phil. Mag., **11**, 926 (1931).
- 120) Vincent, J. H., Phys. Soc., **43**, 157 (1931).
- 121) Olson, A. R., & Garden, N. B., J. Am. Chem. Soc., **54**, 3617 (1932).
- 122) Rogowski, F., & Söllner, K., Z., physik. Chem. [A], **166**, 428 (1933).
- 123) Debye, P., Sack, H. & Coulon, F., Compt. rend., **198**, 922 (1934).
- 124) Szalay, A., Physik. Z., **35**, 293 (1934).
- 125) 126) King, L. V., Canada. J. of Resurch, **11**, 135, 484 (1934).
- 127) Lucas, R., & Biquard, P., Rev. d'Acoustique, **3**, 198 (1934).
- 128) Colwell, R. C. & Bryant, E. A., J. Frank. Inst., **218**, 739 (1934).