超純水のキャビテーション特性*
(振動試験中の気泡核の挙動)祖 山 均*¹Cavitation Characteristics of Ultrapure Water
(Behavior of Cavitation Nuclei in Vibratory Erosion Tests)

Hitoshi SOYAMA

In order to establish the necessary conditions for cavitation tests using ultrapure water, relative air content rates, cavitation noises and bubbles rising from a vibratory cavitation test apparatus are carefully measured with respect to time. The bubble diameters are measured by the ascending velocities of the bubbles using an LDV. It is note worthy that the relative air content rates of ultrapure water are considerably scattered and the bubbles induced by vibration are smaller than those of tap and still water. The bubble sizes are comparable to the size of cavitation nuclei. The cavitation noises are always changing with time, especially the number of high amplitude acoustic pulses, however, there is no effect on water quality in the changes with time.

Key Words: Cavitation, Bubble, LDV, Noise, Ultrapure Water, Vibratory Erosion Test, Relative Air Content

1. 緒 言

近年、超純水は製品の超微細加工化、高性能化を伴う先端技術産業や医薬品工業等で広く用いられてきている^{(1)~(3)}。また、多くの場合キャビテーションはキャビテーション核から生ずる⁽⁴⁾ので、ほとんど微粒子を含まない超純水中のキャビテーションは発生機構の観点からも非常に興味深いものであろう。しかしながら、超純水を用いた超音波洗浄が半導体製造過程の精密洗浄などに幅広く行われており⁽³⁾、キャビテーション洗浄作用が広く利用されているにも係わらず、超純水のキャビテーション特性についてはほとんど調べられていない。

文献によれば、ほとんど微粒子を含まない理想的な水とも言える超純水には著しい浄化作用があるので⁽¹⁾、超純水洗浄法は理想的洗浄法と言える。実際には、超音波洗浄法によりさらに洗浄作用を高めて使用されている。さて、超純水は、微粒子、イオンについては細かく規定⁽¹⁾されており、その点からは理想的な水と言えるが、

酸化を考慮する場合などのごく少数の場合を除いては超純水中の含有気体についてはほとんど規制されない⁽¹⁾ので、キャビテーションの支配因子であるキャビテーション核の状態は全く不明であると言える。よって、超純水キャビテーションの試験法を確立するための研究の第一歩として、試料水の管理が容易な振動式キャビテーション壊食試験法をまず取り上げてみる。同試験法においては、周知のように、試料水中の空気含有度およびキャビテーション核が加振時間とともに著しく変化するために、定常状態に至るまでの待ち時間として約60分間を要する⁽⁵⁾。しかしながら、超純水の場合には、水の劣化が著しいために十分な待ち時間を取ることは通常不可能なので、あらかじめキャビテーションの経時変化を十分に調べることは重要課題となろう。

よって本報では、超純水キャビテーションの特性説明の第一歩として、超純水キャビテーションは水道水等のそれと異なるのか、また、その経時変化はいかなるものかを明らかにするために、振動式キャビテーション試験装置を用いて、キャビテーションノイズや試料水中の気泡および空気含有度を詳細に調べ、水道水や静置貯留水を用いた場合との相違を明らかにしたので報告する。

* 平成5年8月20日 流体工学部門講演会において講演、原稿受付 平成5年8月25日。

*¹ 正員、東北大学流体科学研究所 (〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)。

2. 実験装置および方法

図1には、本実験に使用した超純水の製造過程を示す。超純水は、水道水を前置フィルタ ($5\mu\text{m}$)、イオン交換樹脂、後処理膜フィルタ ($0.2\mu\text{m}$) により処理した一次純水を、超純水製造装置に供給して得ている。この超純水の性質を表1に示す。

試料水には、超純水、水道水、水道水を1週間以上静置貯留した水を供試している。キャビテーション特性に深く係わる試料水中の空気含有度 α/α_s は沼知の方法⁽⁶⁾により測定している。ここで、 α と α_s はそれぞれ試料水温 t_w における全空気含有量(容量%)と飽和状態における空気含有量である。

使用した振動式試験装置は、ASTM規格⁽⁷⁾によった加振周波数 $f_v = 19.50\text{kHz}$ 、試験片面における振動振幅(両振幅) $a = 50\mu\text{m}$ 、最大出力 1.2kW の電わい式装置である。ホーン先端に取り付けられた試験片は、ASTM規格に従い直径 15.9mm 、高さ 11mm の平たん試験面のもので、試験面はエメリ紙 3000 番により十分平滑に仕上げてあり、また、本実験においては壊食による脱落粒子が試料水に影響しないように特に潜伏期初期の試験片⁽⁸⁾を使用している。試料水は、ASTM規格容量 1ℓ のガラスビーカ(貯水部直径 105mm 、深さ 110mm)に入れて供試している。

キャビテーションノイズは、水中マイクロホン(最高受信周波数 100kHz)によって受信し、その入力信号をデータレコーダ(最大記録周波数 200kHz)に収録して、出力波形をFFTアナライザ(最大分析周波数 100kHz)、波高

分析器(最大分析周波数 300kHz)により分析している。水中マイクロホンは、ビーカの縁と試験片の中間で、水深 3cm に設置している。また、過飽和水にじょう乱を与えたときには気泡が発生する。この気泡を He-Ne レーザを光源(出力 30mW 、レーザ光直径 2mm)とするレーザライトシート LLS により可視化観察し、また、その気泡の径および上昇速度は半導体レーザ流速計 LDV (波長 815nm 、出力 100mW 、温度依存性 $0.01\%/K$ 、周波数分解能 244Hz 、フリンジ間隔 $4.3\mu\text{m}$)により測定した^{**1}。なお、測定位置はビーカの縁と試験片の中間で水深 2cm の位置である。従来、キャビテーション核の大きさとその個数は、コールタカウンタにより気泡や粒子の抵抗率が水よりも極端に大きいことを利用して定量的に計測しているが、超純水では抵抗率が $18\text{M}\Omega/\text{cm}$ 以上と大きいことから、超純水を汚染することなく超純水中のキャビテーション核を測定することは不可能である。そこで、本実験では LDV により気泡の上昇速度を測定して、気泡径を測定する方法を採用している。なお、水道水、静置貯留水等のキャビテーション核の経時変化などの詳細については、文献⁽³⁾を参照されたい。

試料水の水温 t_w によって飽和蒸気圧や空气の飽和溶解度などが著しく変化するので、水温は温度分解能 $\pm 0.1^\circ$ の白金型熱電対温度計を用いて測定している。なお、キャビテーションノイズの測定および加振により生ずる気泡の上昇速度の計測は、湯せんにより試料水の温度を一定にした後に実験を行っている。

3. 実験結果

3・1 空気含有度 図2には、超純水、水道水、静置貯留水の空気含有度 α/α_s を測定値の上限値と下限値により示す。フィルタおよびイオン交換樹脂と超純水装置を接続した直後では $\alpha/\alpha_s > 1.5$ と著しく大きく、また、装置接続後3カ月以上経過して $\alpha/\alpha_s \cong 1.05$ となった場合であっても、採水時の空気泡の混入等により容易に $\alpha/\alpha_s \cong 1.35$ となる。超純水の α/α_s が著しく大になる原因の一つは、精製前の水道水の t_w よりも殺菌ランプのために t_w が上昇するためであろう。いずれにしても、超純水は、水道水に比べて α/α_s がかなり不安定であるから、空気を溶解しやすいと言えよう。なお、超純水の α/α_s の不安定性を示すために、超純水と水道水の α/α_s について、過飽和の場合の α/α_s の経時変化を図3に示

^{**1} 本 LDV 法による気泡核の測定範囲および精度は、 LDV の感度や測定体積、周波数分解能に依存し、範囲は、 $0.010 \sim 0.100\text{ mm}$ であり、精度は、 $\pm 0.007\text{ mm}$ である。なお、気泡の上昇速度を決定する周波数は、バースト周波数の5秒間(データレートは 2000 バースト/秒)の平均値としている。

図1 超純水の製造過程

表1 超純水の水質

Resistivity	> 18 MΩ/cm
Organic matter	< 0.0001 AU
Total organic carbon	< 10 ppb
Viable bacteria	< 1 CFU/ml
Particle	< 0.05 μm

す。明らかに、採水直後の超純水の α/α_s は著しく大きい、時間の経過に伴って α/α_s が減少して、静置貯留水のそれに漸近する。また、水道水の α/α_s も、超純水のそれよりも比較的小さいが、同様の傾向を示す。この経時変化は、超純水が時間とともに水質が劣化する事実を裏付けていると言えよう。言うまでもなく、静置貯留水は空気で十分飽和されているために $\alpha/\alpha_s \cong 1.35$ と極めて安定している。

図2 試料水の空気含有度 α/α_s
($t_w = 9.6 \sim 19.3^\circ\text{C}$)

図3 空気含有度 α/α_s の経時変化
(過飽和の場合; $t_w = 9.6 \sim 19.3^\circ\text{C}$)

3.2 キャビテーションノイズ 図4には、振動式試験装置におけるキャビテーション特性を調べるために、加振周波数 19.5kHz を避けた周波数 $f \geq 50\text{kHz}$ の周波数成分のキャビテーションノイズ(パルス状に受信されるので以下では音響パルスと言う)を取り上げ、その音響パルスの振幅 P_p と単位時間当たりの発生数 n_p の関係、すなわち波高分布を、(a) 超純水、(b) 水道水、(c) 静置貯留水について示す。ここでは、加振開始後 100 秒間の音響パルスを分析している。いずれの試料水においても P_p の増大に伴い n_p が減少する傾向がある。

次に、超純水のキャビテーション特性の経時変化を調べるために、図5には、 n_p と加振時間 t_v の関係を、(a) 超純水の場合 ($t_w = 20.0^\circ\text{C} \sim 22.1^\circ\text{C}$) には P_p のしきい値 P_{th} を変えて、また、試料水の水質による影響を調べるために、(b) 水道水 ($t_w = 20.0^\circ\text{C} \sim 22.2^\circ\text{C}$)、(c) 静置貯留水 ($t_w = 20.0^\circ\text{C} \sim 22.2^\circ\text{C}$) について $P_{th} = 50\text{kPa}$ の場合について示す。なお、図5には、水温 t_w による影響を

図4 音響パルスの波高分布 ($0 \leq t \leq 100\text{s}$,
 $t_w = 20.0 \sim 22.2^\circ\text{C}$, $50\text{kHz} \leq f$)

調べるために、(d) 超純水の $t_w = 30.0^\circ\text{C} \sim 32.0^\circ\text{C}$ の場合も合わせて示す。また、図6には、ノイズのパワースペクトル密度 S_s と周波数 f の関係、すなわちパワースペクトラムの経時変化を (a) 超純水 ($t_w = 20.0^\circ\text{C} \sim 22.1^\circ\text{C}$)、(b) 水道水 ($t_w = 20.0^\circ\text{C} \sim 22.2^\circ\text{C}$)、(c) 静置貯留水 ($t_w = 20.0^\circ\text{C} \sim 22.2^\circ\text{C}$) について示す。なお、図5、6のいずれの実験においても、50kHz のハイパスフィルタを使用している。試料水が異なっても、加振時間 t_v の増加に伴い、 n_p はいったん急激に減少した後、次第に増大している。この経時変化は P_{th} が大なるほど顕著である。これは、加振により試料水中のキャビテーション気泡が増大し、その気泡の崩壊によりノイズを生ずると同時に気泡がノイズを吸収するために、気泡による吸収効果が発音効果を上回るためであろう。そして、 t_v の増大とともに、 α/α_s が減少して⁽⁵⁾、気泡の発生数が減少するために次第に n_p が増大するのであろう。また、 α/α_s の減少により気泡内のガス圧が減少して気泡の崩壊衝撃圧が増大するために、 P_{th} が大なる n_p が増大することも考えられる。なお、 n_p の増大には加振による水温 t_w の上昇の影響も考えられるが、図5において n_p の経時変化が (a) $t_w \cong 20^\circ\text{C}$ の場合と、(d) $t_w \cong 30^\circ\text{C}$ の場合ともに、定性的には同様な傾向を示しているので、 t_w の上昇の影響は無視できよう。また、図6より、 S_s も n_p と同様に加振開始直後に減少しているが、周波数成分は t_v によって変化していない。言うまでもなく、加振周波数 $f_v = 19.5\text{kHz}$ の高調波成分が著しく大きい。なお、試料水により n_p および S_s の大きさが多少異なるが、これは水中マイクロホンの設置位置の誤差による影響が大であると考えられ、 n_p および S_s には試料水の水質による影響は認められない。なお、図5より、 $P_{th} = 50\text{kPa}$ の場合には $5\text{s} \leq t_v \leq 30\text{s}$ において n_p が最小となるので、この

(a) 超純水
($t_w=20.0\sim22.1^\circ\text{C}$)

(b) 水道水
($t_w=20.0\sim22.2^\circ\text{C}$)

(c) 静置貯留水
($t_w=20.0\sim22.2^\circ\text{C}$)

(d) 超純水
($t_w=30.0\sim32.0^\circ\text{C}$)

図5 音響パルス数 n_p の経時変化

(a) 超純水
($t_w=20.0\sim22.1^\circ\text{C}$)

(b) 水道水
($t_w=20.0\sim22.2^\circ\text{C}$)

(c) 静置貯留水
($t_w=20.0\sim22.2^\circ\text{C}$)

図6 ノイズのパワースペクトラムの経時変化

時に気泡発生数が最大であると考えられるので、次項においてはこの時の気泡について詳しく調べてみる。

3.3 気泡 図7には、超純水中に振動式試験装置で $t_v = 10\text{ s}$ 加振してキャビテーションを発生させ、同装置を停止させて試料水を静置した時間 $t = 10\text{ s}$ の試料水中の気泡の様相を示す。このような気泡が試料水中で発生・循環しているので、これら気泡がキャビテーション核としてキャビテーションの発達・崩壊過程に深く関わっている可能性が大である。そこで、超純水を汚染(超純水は抵抗率が著しく大なのでコールタカウンタによる測定が不可能である)せずにその気泡径を調べるために、LDV法により気泡上昇速度を測定して、ストークスの法則から気泡径を求めてみる。

図8には、LDVにより気泡の上昇速度 v_b と装置停止後の経過時間 t の関係を(a)超純水、(b)水道水、(c)静置貯留水について示す。なお、それぞれ試料水を10秒間加振し、2回目と3回目は同一試料水をさらに10秒間ずつ加振しており、 v_b は5秒ごとに測定している。いずれの試料水も装置停止直後は加振によりビーカー内の流れが乱れるために v_b は大きく変動しているが、 $t = 40 \sim 60$ sでは加振による乱れが収まり、 v_b が t に関して極大値 v_{bmax} を取っている。 v_{bmax} を取った後は、ビーカー内の気泡

図7 発生した気泡の加振後の様相
($t_v = 10$ s, $t = 10$ s, $t_w = 30.0^\circ\text{C}$)

(a) 超純水

(b) 水道水

(c) 静置貯留水

図8 気泡の上昇速度 v_b の経時変化
($t_w = 29.9 \sim 30.4^\circ\text{C}$)

はいっせいに浮上消滅していくので、この v_{bmax} を気泡の代表的上昇速度と考えることができる。 v_{bmax} の序列が超純水<水道水<静置貯留水であり、ここに試料水による顕著な違いを認めることができる。したがって、これらの気泡についてさらに詳細に検討してみる。当然のことながら、加振1回目、2回目(合計20秒間加振)、3回目(合計30秒間加振)と加振時間を増大させると、いずれの試料水も脱気⁽⁵⁾されて試料水中の α/α_s が減少するために気泡径が小さくなり、 v_{bmax} が小さくなる。言うまでもなく、加振前と加振後 $t_v > 2$ minではこのような気泡は認められない。いずれにせよ、気泡の浮力と抗力の釣り合いを考えるとストークスの法則より、 v_b から気泡半径 r_b を次式により求めることができる。

$$r_b = \left(\frac{9\nu v_b}{2g(1 - \frac{\rho_{air}}{\rho})} \right)^{0.5} \quad (1)$$

ここで、 g は重力加速度、 ρ_{air} は空気の密度、 ρ と ν は試料水の密度と動粘度である。図9には、図8の v_{bmax} から式(1)により求めた r_b と t_v の関係を示す。なお、図9では v_{bmax} 前後の三つの v_b より各々 r_b を求めて、その平均値と分散の範囲(Iで示す)を示している。なお、 $t_v = 20$, 30sにおいても、ビーカー内流れの乱れが収まる時間は $t_v = 10$ sの場合と同様であろうから、 $t_v = 10$ sの v_{bmax} と同じ t の v_b を採用している。念のために、 v_b , r_b からレイノルズ数 Re を求めてみると、

$$Re = \frac{2v_b r_b}{\nu} < 0.5 \quad (2)$$

となるので、ストークスの法則の適用が十分有効であろう。図9より、明らかに超純水の r_b がいずれの加振時間 t_v においても小である。また、図9では、 α/α_s の r_b への影響を調べるために、超純水をビーカーへ泡立てて注入した場合(すなわち α/α_s が著しく大)も合わせて示しているが、 r_b における α/α_s による影響は認められないので、試料水の水質による影響が大であると言えよう。図10には、静置貯留水と水道水の場合につい

図9 気泡径 r_b の加振時間 t_v による変化
($t_w = 29.9 \sim 30.4^\circ\text{C}$)

て、 r_b (図中、 $t_w=10$ s の r_b の分散の範囲をハッチングで示す) とコールタカウンタで測定したキャビテーション核分布の関係を示す。なお、前述したように超純水のキャビテーション核分布はコールタカウンタでは測定不可能である。まず、 r_b がキャビテーション核と同じオーダーであることが注目されよう。また、静置貯留水のキャビテーション核分布が、水道水のそれよりも大径のキャビテーション核が存在するという r_b と同様な傾向も見取れる。本実験において超純水を水道水から連続的に精製しているので、次に、超純水と水道水と差についてさらに調べてみる。

図 11 には、図 9 と同様にして求めた r_b について水温 t_w を変えて超純水と水道水について示す。いずれの試料水においても t_w の増大とともに r_b が増大している。 α/α_0 およびキャビテーション核分布が著しく不安定である⁽⁵⁾ ために、ばらつきが大きい、 t_w によらず超純水は水道水よりも r_b が小であると言えよう。超純水と水道水の場合ともに r_b は t_w が下がると同様に r_b が小さくなり、 $t_w - r_b$ 曲線は左下がりになる。また、超純水の $t_w - r_b$ 曲線は、超純水の r_b が水道水の r_b よりも小さいことから、水道水の $t_w - r_b$ 曲線を低水温側へ平行移動したように考えられる。すなわち、超純水の気泡は水道水の t_w が低い場合に相当することから、この事実は、「超純水中の溶存空気は水道水のそれに比べて安定である」ことを示唆している。

図 10 気泡径 r_b とコールタカウンタによるキャビテーション核分布 (静置貯留水, 水道水; $t_w = 20.0 \sim 30.4^\circ\text{C}$)

図 11 気泡径 r_b の温度による影響 ($t_w=22.8\sim35.0^\circ\text{C}$)

4. 結 言

超純水のキャビテーション特性の解明の第一歩として、超純水中の空気含有度、振動式試験中のキャビテーションノイズとその経時変化、および、キャビテーション核となり得る気泡の大きさを LDV 法により詳細に調べた。得たる結果を要約すると以下ようになる。

(1) 振動式試験装置において発生する気泡の大きさ r_b は超純水では水道水や静置貯留水のそれに比べて小さい。なお、その気泡径の大きさは、キャビテーション核の大きさと同オーダーである。ここでは、キャビテーション核は直径数十 μm のオーダーの気泡である。

(2) 超純水の r_b は水温が低い場合の水道水の r_b と同等であるという結果、および、超純水の空気含有度が試料水により著しくばらつくという事実から、超純水には空気が非常に溶解し易いと言える。

(3) 超純水、水道水、静置貯留水のいずれにおいても、振動式試験中に発生するキャビテーションノイズにおいては、加振時間の増大とともに、振幅の大きいノイズの発生数およびパワースペクトラムがいったん減少した後に次第に増大している。

(4) 超純水を用いた超音波洗浄法は、超純水が水道水や静置貯留水よりもキャビテーション核を多く含むと考えられるので、洗浄効果促進のためにキャビテーションの点からも非常に有効である。一方、壊食の防止やキャビテーションの発生機構解明の観点から、キャビテーション核が極端に少ない水を得るためには、超純水をさらに脱気することが必要不可欠である。

謝 辞

本研究は、文部省科学研究費補助金奨励研究(A)(課題番号 0455025)の援助を受けて行った研究である。ここに記して感謝の意を表す。

文 献

- (1) 大見・ほか 2 名, 超純水の科学, リアライズ社(1990), 44.
- (2) 西村, 化学と工業, **43**-9(1990), 1485.
- (3) 佐藤, 化学工業, **42**-3(1991), 190.
- (4) Oba, R., JSME Int. J., Ser. II, **33**-4(1990), 621.
- (5) Ahmed, S.M. ほか 3 名, 機論, **55**-514, B (1989), 1495.
- (6) 沼知・椎名, 機論, **3**-11(1937), 143.
- (7) ASTM Designation G32-85, Standard Method of Vibratory Cavitation Erosion Test, 1985 Annual Book of ASTM Standards, (1985), 03.02, 187.
- (8) Ahmed, S.M.・ほか 3 名, 機論, **55**-511, B (1989), 572.