低温域における固液共存系の生成と超音波伝播波形データの評価

鈴木 誠*・松島 潤*・加藤倣史*・六川修一*

要 旨

本技術報告は、塩水の冷却過程で固液共存系を作製する装置の導入とその運用から得られた技術的知見、ならびに、超音波を用いた低温環境の固液共存系における伝播波形の計測とその評価結果について述べる。具体的には、(1)冷却装置の違いによる固液共存系の生成過程の比較評価、(2)圧電素子の低温下及び氷生成に伴う封圧下での性能評価、(3)観測波形が定常状態に達するまでの安定性評価、を行った。低温域で生成される固液共存系における波動伝播現象を計測する室内実験例は少なく、再現性のある高信頼性のデータを取得するための実験システム構築に関する技術的知見を積み上げていくことは、とりわけ波形情報を利用する弾性波減衰特性評価のための基礎資料として有益になり得る。

キーワード：超音波・減衰特性・固液共存系・波動計測システム

1. はじめに

超音波を用いて弾性波の速度・減衰特性の周波数、圧力、孔隙内流体特性への依存性を調べる多くの室内実験がこれまで行われてきた (e.g. Spetzler and Anderson, 1968; Toksöz et al., 1979; Assefa et al., 1999; 多田・木村, 1999; Kumar et al., 2003; Prasad and Dvorkin, 2004; Priest et al., 2006)。弾性波伝播に伴う減衰メカニズムの要因は様々であるが、孔隙内流体による影響に注目する研究が多くなされてきた (Wulff and Burkhardt, 1996)。その中でも、塩水凍結過程で生ずる固液共存系における超音波伝播特性を測定する手法は、温度制御により固体と液体との存在比を変化させる点で独特である。

Spetzler and Anderson (1968) は、このような固液共存系を利用した室内実験を上部マントルの減衰構造解明のために実施している。Prasad and Dvorkin (2004) は、メタンハイドレート賦存層における減衰メカニズム解明を目的として同様の実験を行った。さらに、Lee et al. (2004) は、塩水ではなくオレンジジュースの凍結過程で生ずる固液共存系を用いた超音波伝播特性を調べた。Matsushima et al. (2008) は、Prasad and Dvorkin (2004) の実験を拡張す

ることにより異なる固液共存状態において定量的に減衰値を求め、NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 測定により得られた試料の不凍水分量と減衰値との高い相関性を示した。

低温環境で生成される固液共存系を用いた超音波伝播実験がいくつか実施されてきているが (上記以外に多田・木村, 1999; Priest et al., 2006)、実験システム構築から再現性のある波動記録取得までの技術的な知見が詳細に述べられることはなかった。そこで本技術報告では、我々がこれまで実施してきた一連の技術的研究 (鈴木ほか, 2006a, 2006b, 2007) のうち、技術的知見として得られた以下の 3 点について述べる。

- (1)冷却装置の違いによる固液共存系の生成過程の比較評価、
- (2)圧電素子の低温下及び氷生成に伴う封圧下での性能評価、
- (3)観測波形が定常状態に達するまでの安定性評価。

なお、上記の検討内容は Matsushima et al. (2008) が使用している実験データの信頼性を裏付ける側面もある。

2. 固液共存系の生成

2.1 塩水の凍結

一般に、純水を凍らせると液体から固体に一気に相変化を起こすが、塩水を低温環境におくと、まず真水部分が凍結し、その過程で塩分を排出するため、不凍水の塩分濃度は上昇する。その結果、純水により生成された固体部分と高塩分濃度水からなる不凍水との共存状態が生ずる（これを固液共存系と呼ぶ）。なお、我々は塩分濃度 2 %（実験開始時）を用いて測定している。

前述したように、固液共存系における固体部分と液体部分の存在比は、温度設定により制御することができる。各温度の固液存在比については Matsushima et al.(2008) が NMR 測定により示し、さらに松島ほか(2008) では、MRI (Magnetic Resonance Imaging) 測定により固液共存系の内部構造情報を得ている。その MRI 測定によれば、固体部分は厚さ 0.5 mm 程度以下のプレート状であり、液体部分と互層を成した状態となっている。実際に手で触れると板状の氷として薄くはがれやすい状態になっている。

2.2 冷却装置の違いによる固液共存系の生成過程

ここでは、固液共存系の成長を確認することを目的とし、温度の時空間的変化を調べる。冷却装置として、空冷式恒温装置 (ESPEC 社製:LU-113) と冷水循環式恒温装置 (Julabo 社製:FP45-HE) の異なる 2 種類を使用した。各々の主な性能を Table1 に示す。

塩水を注入して冷却するための容器はステンレス製で寸法は 140(W)×100(H)×140(D) mm である。それぞれの恒温槽の冷却性能を比較するため、設定温度変化に伴う容器内温度の変化を調べた。容器内にはボタン電池型温度センサー (KN-Labs 社製、形状:径 17 mm, 厚さ 6 mm) を容器底面中央 (bottom)、容器中心部 (center)、容器上部 (upper)、容器外部 (恒温槽内の Temperature sensor 部付近 (後述)) (outside) の 4 点に設置し、温度の経時変化を 3 分間隔で計測した。

Table1. Specifications of two types of cooling systems.

	Air-cooled type	Antifreezing liquid circulation type
Production co.	ESPEC	Julabo
Working temperature range	-20℃ ~ 85℃	-42℃ ~ 200℃
Temperature stability	±0.5℃	±0.01℃
Inside dimensions W×H×D(mm)	500×600×390	230×200×260

2.2.1 空冷式恒温装置

空冷式恒温装置の原理は、BTC (Balanced Temperature Control) 方式を採用している。Fig.1 において、BTC 方式は熱容量の大きい冷却器兼除湿器 (Cooler and Dehumidifier) を連続運転させながら温度調節器 (Adjuster of Temperature) で、熱容量の小さい加熱器 (Warmer) を連続的に制御し、それぞれの能力をリアルタイムに調整することで設定温度と恒温槽内温度のバランスを取っている。Fig.2 に恒温槽内(Inside of a tub)の写真を示す。恒温槽内温度は送風機 (Fan) で攪拌することで均一化が図られており、恒温槽内の左上部に設置されている温度センサー (Temperature sensor) で測定する。この空冷式を用いて、0℃から-15℃まで設定温度を変化させた場合の容器内 (Measurement container) の温度変化を Fig.3 に示す。なお、前述したように温度測定は容器内に 3 点、恒温槽内に 1 点ボタン電池型温度センサーを設置し温度の経時変化を 3 分間隔で計測した。Fig.3 において、低温になるに従って設定温度と容器内温度に差が縮まっていることがわかる。例えば、設定温度-15℃の時に比べ

Fig.1. Schematic illustration of BTC system.

Fig.2. Photograph of inside of air-cooled type chamber (Inside of a tub).

-3℃及び-5℃では容器内の場所により温度差が大きい(恒温槽内と容器上部が最大1.3℃差)。さらに、設定温度と比較して、容器内温度が低くなっていることがわかる。この現象は、以下のように説明できる。容器上面は開放系になっており、試料上面からの蒸発に伴う気化熱の損失と推察できる。固液共存系が形成された後の試料上面を観察すると、固液共存系形成に伴い吐き出された塩分濃度の高い液体部分が存在し、この液体部分は低温化とともに減少することが確認された。このような試料上面に存在する液体部分は恒温槽内の空気に晒されており、蒸発現象を生じさせる。恒温槽内の空気中の水分は恒温槽内に霜として結晶化し、この過程が試料上面に存在する水分の蒸発を促進する。結果として、試料上面における水分蒸発に伴う気化熱を奪われるので、設定温度より低温化する。さらに設定温度を下げると、試料上面での水分量も減っていき、蒸発量も減ることになり、設定温度に近づいていくことになる。この気化熱の損失によりどの温度においても容器内上部で最も低温になる。

Fig.4に空冷式恒温装置を使用した場合における固液共存系の成長変化を模式図で示す。白い部分は固液共存部分、黒い部分は液体を表し、濃淡で塩分濃度を表現している。上部から凍結が始まり(Fig.4a)、-3℃で60時間放置した結果、超音波波動を観測する位置(容器の中心部付近)においては、固液共存系が形成されていることが観察された(Fig.4b)。その後、設定温度を下げ冷却を続けると徐々に下部に凍結が移行し、底面に高濃度塩水が集結する。下部数cmは凍結に伴って吐き出された高濃度塩水が集まっており未凍結であった(Fig.4c)。

なお、上述の-3℃において生成された固液共存系を容器から取り出し、内部を観察したところ、上部数cmは人間の手では分解できない強度を有していたが、下部に移行するに従い強度が弱くなっていた。これは、固液共存系の上部は固体部分が多く、下部に移行するに従い液体部分が多い状態であることを意味する。

Fig.3. Variation of measured temperature at four different positions (upper, center, bottom, outside) in a container from 0°C to -15°C (air-cooled type chamber).

Fig.4. Schematic illustration of generation of ice-brine coexisting system in the case of air-cooled type: (a) initial stage, (b) intermediate stage (e.g., -3℃), (c) final stage.

2.2.2 冷水循環式恒温装置

冷水循環式恒温装置の原理は、バスタンク内にある温度センサー(Fig.5の1で示す部分)で測定される循環液体(Fig.5の2で示す部分)の温度が設定温度になるように、コイル(Fig.5の3で示す部分)部分において熱交換を行う制御方式である。また、外部温度センサー(Fig.5の4で示す部分)を取り付けることにより槽外へ循環し、循環先の温度に対して制御することも可能である。使用した冷水循環式恒温装置は、冷媒として不凍液(エチレングリコール48~52 wt%)を用いて25 l/min程度の流量で冷媒を循環する。Fig.6に冷水循環恒温槽内の写真を示す。バスタンク内に容器(Measurement container)を入れ、容器の周りを冷媒が循環(Circulation)している。

この冷水循環式を用いて、設定温度を-2℃から-3℃の範囲として48時間連続運転した場合の容器内温度変化をFig.7に示す。なお、空冷式の場合と同様に、温度測定は容器内に3点、恒温槽内に1点ボタン電池型温度セ

Fig.5. Schematic illustration of antifreezing liquid circulation type chamber.

センサーを設置し温度の経時変化を 3 分間隔で計測した。冷水循環式の場合、性能的には空冷式より冷却能力は強いので温度の鋭敏性はよいことが分かる。しかし、設定温度が -3°C で長時間放置しても側面以外は液体状態のままであった。これは空冷式の場合の冷風が試料容器の上面にあたる冷却システムと異なり、冷水循環式では容器側面が直接冷水に接しているため、側面から凍結が始まるためである。また、上部からの熱の供給により容器上部 (upper) が底面 (bottom) より温度が高くなっている (Fig.7)。

Fig.8 に冷水循環式恒温装置を使用した場合における固液共存系の成長変化を模式図で示す。空冷式の場合と

Fig.6. Photograph of inside of antifreezing liquid circulation type chamber.

Fig.7. Variation of measured temperature at four different positions (upper, center, bottom, outside) in a container from -2°C to -3°C (antifreezing liquid circulation type chamber).

Fig.8. Schematic illustration of generation of ice-brine coexisting system in the case of antifreezing liquid circulation type: (a) initial stage, (b) intermediate stage (e.g., -3°C), (c) final stage.

同様に、白い部分は固液共存部分、黒い部分は液体を表し、濃淡で塩分濃度を表現している。冷却は側面から行われており (Fig.8a), さらに温度を -5°C まで下げると、上部より温度の低い底面からも凍結を開始し、側面及び底面からの凍結により容器の中心部に不凍水が集約された (Fig.8b)。その後、さらに -5°C で長時間放置したが未凍結部分が波動計測部の中心に残り固液共存系での超音波波動伝播を適切に観測できないことがわかったため、測定は -5°C までで終了した (Fig.8c)。 -5°C における不凍水を塩分濃度計で測定したところ、およそ 10 % であった。

2.2.3 空冷・冷水循環併用恒温装置

2.2.1, 2.2.2 より空冷式恒温装置、冷水循環式恒温装置ともに利点、欠点があることがわかった。そこで、空冷式と冷水循環式を組み合わせた冷却方式を試みた。Fig.9 に恒温槽内の写真を示す。260(W)×190(D)×210(H) mm の大容器 (Big plastic container) を用意し、2.2.1, 2.2.2 で使用した小容器 (Measurement container) をこの中に入れ、周りに冷却媒体を循環させ、さらにこの大容器ごと空冷式恒温槽内に設置した。小容器の試料に対して温度制御出来るように冷水循環式の温度センサー (External temperature sensor) を小容器内に設置した。

以上の空冷・冷水循環併用恒温装置を用いて、設定温度を -2°C から -3°C の範囲として 48 時間連続運転した場合の小容器内温度変化を Fig.10 に示す。なお、空冷式、冷水循環式の場合と同様に、温度測定は小容器内に 3 点、空冷恒温槽内に 1 点ボタン電池型温度センサーを設置し温度の経時変化を 3 分間隔で計測した。

Fig.11 に空冷・冷水循環併用恒温装置を使用した場合における固液共存系の成長変化を模式図で示す。空冷式、冷水循環式の場合と同様に、白い部分は固液共存部分、黒い部分は液体を表し、濃淡で塩分濃度を表現している。

Fig.10 より、今回の空冷・冷水循環併用においても上部から凍結する傾向は見られたが冷水循環式の効果により、横からも凍結が見られ (Fig.11a) 空冷式恒温槽単独よりも小容器内における温度の空間的偏りが少ないことが確認された。また、超音波波動を観測する位置 (容器の中心部付近) においては、固液共存系が形成されていることが観察された (Fig.11b)。なお、上部と横からの凍結により下部数 cm の中心部は凍結に伴って吐き出された高濃度塩水が集まっており未凍結であった (Fig.11c)。

空冷恒温槽設定温度と容器上部の温度差が、空冷式単独の場合は最大 1.3°C であったが、併用式の場合では最大 0.5°C である。また、空冷恒温槽設定温度と容器中心部の温度差が、空冷式単独の場合は 0.6°C であったが、併用式の場合では同等な温度となっている。以上より、この併用式を使用した場合、空冷式単独の場合より設定温度と容器内の温度差が小さくなっており、容器内での温度の空間的偏りが少ない状況で固液共存系が生成され

ている。

Fig.9. Combined cooling system using both air-cooled type and antifreezing liquid circulation type. The steel container is placed inside a big plastic container which is placed inside an air-cooled type system and is circulated by antifreezing liquid.

Fig.10. Variation of measured temperature at four different positions (upper, center, bottom, outside) in a container from -2°C to -3°C (combined type).

Fig.11. Schematic illustration of generation of ice-brine coexisting system in the case of combined type: (a) initial stage, (b) intermediate stage (e.g., -3°C), (c) final stage.

3. 圧電素子の性能評価

3.1 波動伝播実験法

超音波測定の概要を Fig.12 に示す。パルス発生器からの電気信号は発振用の圧電素子によって振動に変換され超音波として、試料媒体内を伝播する。試料内を伝播した弾性波は同様の素子で受振され電気信号に変換される。その後、電気信号は増幅器、フィルタリング (150 kHz

low-cut) を通し、デジタルオシロスコープに送られ振動波形として計測、記録される。なお、実験ではデータサンプル数は 1002 個、サンプリング間隔は 50 ns あるいは 100 ns、スタック数は 64 でデータ取得し、最終的にパソコンに転送する。また、減衰特性の定量的評価を行うには素子間の伝播距離を可変することが必要であるため (e.g., Matsushima et al., 2008), 素子間の伝播距離を容易に可変できる治具を製作した (Fig.12 の拡大図)。

Fig.12. Experimental setup used in the present study. The steel container is placed inside a temperature chamber. The enlargement shows the piezoelectric transducer used for the source-receiver pair. The distance between the two transducers can be changed by using the adjuster.

3.2 低温特性評価

低温領域での超音波伝播実験を行うにあたり、事前に素子の低温特性を調べておく必要がある。低温特性評価に使用した圧電素子は音圧変化により P 波を検知するものであり、卓越周波数は 2 MHz である。空冷式恒温槽を使用し、媒体として不凍水を用いた (前述したエチレングリコール)。測定温度は 30°C , 10°C , 0°C , -2°C , -3°C , -5°C , -7°C , -9°C , -12°C , -15°C の計 10 点、対象周波数は 150 kHz~1000 kHz、発受振素子間は 4 cm で波形観測を行った。周波数の計算方法は初動波形 (1 周期) の重心周波数で計算を行った。観測波形の 1 例として 30°C における透過波形の全体を Fig.13a, 初動部 1 周期を切り出した波形を Fig.13b にそれぞれ示す。

次に、 30°C から -15°C までの素子の温度変化による伝播波形の特性変化 (速度, 周波数, 振幅) を Fig.14a ~ c にそれぞれ示す。

速度 (Fig.14a) において 30°C から 0°C までわずかに減少して (約 0.6 %), -3°C でステップ状に上昇し (0°C と比較して約 0.9 %), ほぼ一定になっていることがわかる。一般的に流体を伝わる波の速度は、弾性定数と密度

により決定される。不凍水の密度は 30 °C で $1.03 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, -15 °C で $1.05 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であるが (丸善石油, 2009), 低温での不凍水の弾性定数に関する基本データは不明であるので, これ以上の定量的な議論はできない。

周波数 (Fig.14b) においては, 30 °C から 0 °C までやや減少して (約 0.8 %), 0 °C 以降はほとんど変化しないことがわかる。定性的に考えると媒体である不凍水の粘性上昇 (-15 °C の場合は 30 °C の場合の 10 倍) (丸善石油, 2009) に伴い周波数は減少することが考えられ, 実際やや減少している (約 0.7 %)。しかし, 0 °C 以下では継続して減少せずにほぼ一定となっていることがわかる。ここでは, 媒体の密度上昇, 弾性定数の減少, 粘性上昇の相互作用などが要因として考えられるが, 0 °C を境にして状況に変化が現れていることから, 圧電素子の特性とも考えられる。

最後に, 振幅 (Fig.14c) においては一定の傾向は見られず, ランダムに変動していることがわかる (上下差最大 4.9 %)。ランダムに変動していることから媒質の影響ではなく圧電素子自体の要因が大きいと考えられる。

以上より, 速度情報や周波数情報と比較して, 振幅特性での変動が若干大きい, 振幅情報を使用しないのであれば, 媒体そのものの変化を考慮しても温度による特性変化は小さく, 圧電素子の低温での温度影響は少ない。なお, Matsushima et al. (2008) において適用されている減衰解析手法である spectral ratio 法や centroid frequency shift 法は, 振幅情報の精度による直接的な影響を受けにくい性質を有している。

Fig.13. Observed waveform for a source-receiver distance of 4cm at -15°C in salinity of 2%. (a) Original waveform, (b) one cycle are extracted from the onset of the ultrasonic wave.

3.3 圧力特性評価

塩水を使用した低温領域での超音波伝播実験では, 液

体状態から固液共存状態に遷移する過程で氷の封圧により素子に圧力が加わる。従って, 素子の圧力特性を調べておく必要がある。まず, 純水と塩水 (濃度 2 %) それぞれにおいて素子にかかる圧力を測定した (Fig.15)。素子にかかる圧力は純水に比べて塩水の方が小さいことがわかる。これは, 凍結に伴う体積膨張により容器を押し広げる力が働くが, 氷は側面方向には逃げ場がないため,

Fig.14. Variation of ultrasonic wave propagation with temperature in the case of anti-freeze type. (a) velocity, (b) frequency, (c) peak-to-peak amplitude.

その圧力が素子部に加わるためと考えられる。なお、純水により生成される氷は体積が約 9 %膨張するが、塩水から生成される氷は不凍水が存在するため純水による氷に比べ体積膨張が少ない。

続いて、純水の中で円柱形のステンレス試料（直径:60 mm×長さ:60 mm）の両端に素子を取り付け、25 °Cから-15 °Cまでの伝播特性（速度、周波数、振幅）を測定した。その結果を Fig.16a~c にそれぞれ示す。なお、ステンレス試料は主要成分上から Fe-Cr 系と Fe-Cr-Ni 系の二つに分別できる。今回、使用した試料は Fe-Cr-Ni 系の JIS 規格 SUS304 である。

速度（Fig.16a）においては、25 °Cから-7 °Cまで変化がなく-7 °Cでステップ状に増加し（約 0.4 %）、-7 °C以下では、ほぼ一定になっていることがわかる。この原因として、凍結に伴うステンレス試料と素子とのカップリングが向上することにより測定波形の振幅が増加し（Fig. 16c）、結果として初動の検出精度が上がるが考えられる。その一方で、ステンレス試料自体の物性としては、密度増加（25 °Cの場合 $7.91 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、-15 °Cの場合 $7.93 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ）（ステンレス鋼便覧, 1995）と弾性定数の増加（静的縦弾性係数: 25 °Cの場合 198 GPa, -15 °Cの場合 202 GPa, 静的横弾性係数: 25 °Cの場合 73 GPa, -15 °Cの場合 75 GPa）（ステンレス鋼便覧, 1995）の相互作用が考えられる（これらの静的弾性係数から弾性波速度を求めると 25 °Cと比較して-15 °Cの方が減少する（約 1.1 %））。

周波数（Fig.16b）においては、0 °Cまでは減少して（25°Cの場合と比較して 0.5 %）、0 °C以下では一転して増加していることがわかる（0 °Cの場合と比較して最大 1.6 %）。0 °C以下での一様な増加は固体生成に伴う封圧上昇による試料と素子とのカップリング向上と考えられる。

Fig.15. Variation of pressure with temperature for both distilled water (solid diamond) and brine with a salinity of 2% (solid triangle). Pressure is measured at the surface of a piezoelectric transducer.

振幅（Fig.16c）においては、温度低下に伴い一様に増加しており（25 °Cの場合と比較して最大 2 倍）、特に 0 °C 付近で急激に増加していることがわかる。この現象は固体生成に伴う氷の封圧による試料と素子とのカップリング変化が大きく影響していると考えられる。

Fig.16. Variation of ultrasonic wave propagation with temperature. After a cylindrical steel sample is soaked in distilled water, wave propagation transmitted through the sample with decreasing temperature is measured during the generation of ice. (a) velocity, (b) frequency, (c) peak-to-peak amplitude.

以上のことにより、圧電素子の圧力特性として、振幅情報は大きく影響を受けるものの、速度と周波数については圧力による影響は軽微であることを確認した。

4. 超音波伝播波形データの評価

ここでは、各温度における観測波形が定常状態に達するまでの冷却時間の妥当性を検証する。Matsushima et al. (2008) の実験では、空冷式恒温槽を用いて、各温度における冷却時間を Table 2 に示すように設定している。Fig. 3 に示したように、 -3°C あるいは -5°C 付近において温度変化が緩やかであるため、固液共存系が定常状態になるまでに時間を要することが予想される。そこで、これらの温度において長時間波形データ計測を行い、波形の安定性を評価する。

さらに、同様の評価を空冷・冷水循環併用恒温槽を用いて実施し、空冷式恒温槽の場合と比較する。

Table2. Freezing time at each temperature adopted in Matsushima et al. (2008).

Temperature (air-cooled type)	Freezing time (Hours)
-3°C	60 H
-5°C	12 H
-7°C	12 H
-9°C	12 H
-12°C	12 H
-15°C	12 H

4.1 空冷式恒温槽

まず、2.2.1 節で用いた容器に塩水（濃度 2 %）を注ぎ、設定温度を -3°C にする。この温度を一定にして、1 時間間隔で波形データの自動計測を 120 時間にわたり行った（計測制御ソフトウェア LabVIEW[®]を使用した）。Matsushima et al. (2008) の実験では、 -3°C での冷却時間を 60 時間として実験を行っているが (Table2)、さらに 120 時間まで冷却を継続し、延長時間帯（60 時間から 120 時間まで）での波形変化を調べる。なお、このときの発受振素子間を 5 cm とした。延長時間帯での速度、及び周波数変化の変動係数を求めた結果を Fig.17a と Fig.17b にそれぞれ示す。Fig.17a と Fig.17b より、速度の変動係数は 1.1 %、周波数の変動係数は 2.1 %であった。

続いて、設定温度 -5°C での冷却時間について同様の検証を行った。Matsushima et al. (2008) の実験では -5°C での冷却時間を 12 時間として実験を行っているが (Table 2)、さらに 48 時間まで冷却を継続し、延長時間帯（12 時間から 48 時間まで）での波形変化を調べる。なお、このときも発受振素子間を 5 cm とした。延長時間帯での速度、及び周波数変化の変動係数を求めた結果を Fig.17c

と Fig.17d にそれぞれ示す。Fig.17c と Fig.17d より、速度の変動係数は 0.3 %、周波数の変動係数は 0.9 %であった。

以上の結果より、 -5°C の場合は -3°C の場合より速度、周波数とも変化が少なく安定している状態にあることがわかる。 -3°C (Fig.18a) と -5°C (Fig.18b) の速度変化を比較すると、 -3°C では固液共存系に移行し始めた状態であり、冷却時間を延ばすと凍結過程が少しずつ進み、徐々に速度が増加していることがわかる。一方、 -5°C においては速度、周波数ともに変化は少なく、この設定温度での冷却時間の長さが妥当であることがわかる。

Fig.17. Coefficients of variation representing the repeatability of wave propagation. (a) Velocity with air-cooled type (-3°C), (b) Frequency with air-cooled type (-3°C), (c) Velocity with air-cooled type (-5°C), (d) Frequency with air-cooled type (-5°C), (e) Velocity with combined type (-5°C), and (f) Frequency with combined type (-5°C).

4.2 空冷・冷水循環併用恒温槽

ここでは、4.1 項で述べた実験を空冷・冷水循環併用恒温槽を用いて実施する。

まず、2.2.3 節で用いた小容器に塩水（濃度 2 %）を注ぎ、設定温度を -3°C にする。この温度を一定にして、4.1 項で述べた空冷式の時と同様に 1 時間間隔で波形データの自動計測を 120 時間にわたり行った。観測波形を確認するとすべての時間において振幅レベルが低く初動位置を認識することが出来なかった。この理由については後述する。

続いて、設定温度 -5°C での冷却時間について検証を行った。4.1 項で述べた空冷式の時と同様に -5°C での冷却時間を 12 時間として実験を行い、さらに 48 時間まで冷却を継続し、延長時間帯（12 時間から 48 時間まで）での波形変化を調べる。なお、このときも発受振素子間を 5 cm とした。延長時間帯での速度、及び周波数変化の変動係数を求めた結果を Fig.17e と Fig.17f にそれぞれ示

す。Fig.17e と Fig.17f より、速度の変動係数は 0.2 %, 周波数の変動係数は 0.6 % であった。Fig.18b に延長時間帯における速度変化を示す。空冷式に比べると速度が約 25 % 低いことがわかる。空冷式ならびに併用式を用いて生成される固液共存系は Fig.3 と Fig.11 で示したように、空間的に生成過程に違いがある。さらに、ここで測定した速度の違いから、併用式を用いる場合は、波動計測部付近において生成される固液共存系が初期状態（液体部分が多く強度的に弱い状態）であることが考えられる。一方、Matsushima et al. (2008) は固液共存系の不凍水分量と減衰値との高い相関性を示しており、液体部分が多いほど弾性波減衰が大きくなることを示唆する。

従って、上述の -3°C の場合において、測定波形の振幅レベルが低いのは、併用式を用いて生成された固液共存系が空冷式の場合に比べて液体部分が多く、弾性波減衰が大きいためと考えられる。以上の結果より、 -3°C では測定不能であったが、 -5°C においては速度、周波数ともに変化は少なく、この設定温度での冷却時間の長さが妥当であることがわかる。

Fig.18. Variation of velocity with freezing time. (a) Velocity with air-cooled type (-3°C), (b) Velocity with air-cooled type and combined type (-5°C).

5. おわりに

本稿では、我々がこれまで実施してきた固液共存系を用いた超音波伝播実験のなかで、技術的知見として得られた以下の3点について報告した。

- (1) 冷却装置の違いによる固液共存系の生成過程の比較評価については、温度の時空間的变化を調べ固液共存系の成長を確認した。その結果、冷却装置の違いにより、容器内での固液共存系の時空間的な生成過程が異なることを示した。
- (2) 圧電素子の低温下及び氷生成に伴う封圧下での性能評価については、それぞれの状況下における波形情報の変化を定量的に評価した。その結果、圧電素子の低温・圧力特性として、振幅情報は大きく影響を受けるものの、速度と周波数については影響が軽微であることを確認した。
- (3) 観測波形が定常状態に達するまでの安定性評価については、各温度における観測波形が定常状態に達するまでの冷却時間の妥当性を検証した。その結果、Matsushima et al. (2008) の実験で採用した冷却時間が妥当であることを示すとともに、冷却装置の違いによる波形の安定性を比較した。

以上により得られた技術的知見は、低温域で生成される固液共存系を用いた波動実験システム構築への一助となり、とりわけ波形情報を扱う弾性波減衰特性評価の基礎実験として重要になってくるとと思われる。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費若手 A (課題番号 18686073) の補助を受けて実施されました。また、匿名の査読者には有益なご指摘、修正意見をいただき、本技術報告の改善に大いに役立ちました。ここに記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- Assefa, S., C. McCann, and J. Sothcott (1999): Attenuation of P- and S-waves in limestones, *Geophysical Prospecting*, **47**, 359-392.
- Kumar, G., M. Batzle, and R. Hofmann (2003): Effect of fluids on attenuation of elastic waves, 73rd Annual International Meeting, SEG Expanded Abstracts, 1592-1595.
- Lee, S., Pyrak-Nolte, L., Cornillon, P., and Campanella, O. (2004): Characterisation of frozen orange juice by ultrasound and wavelet analysis, *Sci Food Agric*, **84**, 405-410 (DOI:10.1002/jsfa.1558).
- Matsushima, J., Suzuki, M., Kato, Y., Nibe, T., and Rokugawa, S. (2008): Laboratory experiments on compressional ultrasonic wave attenuation in partially frozen brines, *Geophysics*, **73**, N9-N18 (doi:10.1190/1.2827214).

- Prasad, M. and Dvorkin, J. (2004): Velocity and attenuation of compressional waves in brines, 74th Ann. Internat. Mtg.: Soc. of Expl. Geophys., 1666-1669.
- Priest, A. (2006): Attenuation of seismic waves in methane gas hydrate-bearing sand, *Geophysics*, **164**, 149-159 (doi:10.1111/j.1365-246x.2005.02831.x).
- Spetzler, H., and L. D. Anderson (1968): The effect of temperature and partial melting on velocity and attenuation in a simple binary system, *Journal of Geophysical Research*, **73**, 6051-6060.
- Toksöz, M. N., D. H. Johnston, and A. Timur (1979): Attenuation of seismic waves in dry and saturated rocks. I. Laboratory measurements, *Geophysics*, **44**, 681-690.
- Wulff, A. M., and H. Burkhardt (1996): The influence of local fluid flow and the microstructure on elastic and anelastic rock properties, *Surveys in Geophysics*, **17**, 347-360.
- 鈴木誠・松島潤・加藤淑史・六川修一 (2006a): 模擬メタンハイドレート試料を用いた弾性波減衰に関する室内実験 (測定システムの構築) 物理探査学会第 114 回学術講演会論文集 4-7.
- 鈴木誠・松島潤・加藤淑史・六川修一 (2006b): 低温域における弾性波動伝播測定システム 物理探査学会第 115 回学術講演会論文集 103-106.
- 鈴木誠・松島潤・加藤淑史・六川修一 (2007): 低温域における弾性波動伝播測定システム (その 2) 物理探査学会第 117 回学術講演会論文集 329-332.
- ステンレス鋼便覧 (ステンレス協会編) (1995): 日刊工業新聞社, 143.
- ステンレス鋼便覧 (ステンレス協会編) (1995): 日刊工業新聞社, 1429-1436.
- 多田良平・木村正雄 (1999): ガラスビーズ, 氷複合体による弾性波速度測定 -室内実験と数値計算との比較-, 物理探査, **52**, 323-335.
- 松島潤・鈴木誠・加藤淑史・大橋邦光・六川修一 (2008): 模擬メタンハイドレート試料を用いた弾性波減衰に関する室内実験 (その 4) (散乱減衰の評価) 物理探査学会第 118 回学術講演会論文集 20-22.
- 丸善石油化学株式会社 (2009): ナイブライン技術資料 No17, 17 ~26.

Ultrasonic wave-transmission measurement system on an ice-brine coexisting system

Makoto Suzuki*, Jun Matsushima*, Yoshibumi Kato* and Shuichi Rokugawa*

ABSTRACT

This technical report describes the development of ultrasonic wave-transmission measurements on an ice-brine coexisting system. The main focus is divided into three parts: (1) consideration of proper cooling system for producing a solid-liquid coexistence system, (2) verification of the performance of a piezoelectric transducer at low temperatures and under confined pressure during the generation of ice crystals, (3) examination of an appropriate period of freezing time until stable waveforms are obtained at each temperature. Accumulation of technical knowledge and expertise for obtaining reliable and repeatable waveform data is important for the waveform analysis such as wave attenuation estimation.

Keywords: ultrasonic wave, attenuation, solid-fluid coexistence system, ultrasonic wave measurement system