



令和3年4月28日

報道機関 各位

東北大学未来科学技術共同研究センター
東北大学大学院工学研究科附属先端材料強度科学研究センター

セルロースナノファイバー(CNF)の超音波特性 音響機器部材材料としての特性を評価 物理的高性能電子吸着体の発見

【発表のポイント】

- ・カーボン・ニュートラル素材のエースとして注目されている ATOCN は等方弾性体の準安定擬似セラミックスであり、4種類の弾性率は鉄の 1/10 以下
- ・ ATOCN の弾性、粘弾性は三次元体積挙動に支配される
- ・ ATOCN の音響インピーダンスは人工物質よりもかなり小さく水や氷に近い

【概要】

原料は木材でありながら引張強度は鉄の 5 倍もあると言われているセルロースナノファイバー(CNF)は、生分解性でもあり、カーボン・ニュートラル素材の地球再生のエース材料として期待されています。

東北大学未来科学技術共同研究センターの福原幹夫リサーチフェロー、長谷川史彦前教授（現客員教授）、大学院附属先端材料強度科学研究センターの橋田俊之教授は、TEMPO 酸化 CNF（以下 ATOCN）が実質的にアモルファス（注1）（非結晶）であり、4種類の弾性率は軟鋼(S10C)、不銹鋼(SUS304)より顕著に小さいことを超音波計測によって明らかにしました。

7×7cm² の日本製紙製 ATOCN シートを 40μm に積み重ねたものを、常温において MHz の周波数を持つ縦波・横波の超音波法（注2）を用いて測定しました。その結果、本 ATOCN は音響学的に等方的弾性体であり、自然素材の特徴を示す一方で、弾性特性比からはセラミックスの分類に含まれます。本 ATOCN の弾性、粘弾性は 3 次元の体積変形に支配されることが特徴です。特に小さい音響インピーダンスからは樹木が水や氷を媒介として外界の情報を伝達させている可能性が予測されます。

また縦波や横波の小さな減衰係数から判断して、本材料は調和音の伝搬物質としてスピーカーやマイクロフォン、イヤフォン等の音響機器部材材料への応用が期待されます。

本研究成果は、2021 年 4 月 16 日に、Springer-Nature 誌の MRS Communications にオンラインで掲載されました。

<https://doi.org/10.1557/s43579-021-00036-w>

【詳細な説明】

ATO CN の原料である木材は、炭酸ガスを吸収し、また、生分解性であることからカーボン・ニュートラル素材の地球再生のエース材料として期待されている。特に CNF は 1.5 の低密度を持つバイオ素材でありながら、人工材料と同様結晶から構成され、その引張強度は鉄の 5 倍もあると言われ、現在、自動車車体等への応用が推進されている。しかしながら、アモルファス（非結晶）→結晶変態には大きな活性化エネルギー（多くは熱）を必要とし、実際本 ATO CN は結晶性の悪い少量のナノ結晶を持ったアモルファス構造によって特徴づけられている（注 1）。

本研究では、 $7 \times 7 \text{ cm}^2$ の日本製紙製 ATO CN シートを $40 \mu\text{m}$ に積み重ね（以下本 ATO CN）、常温において MHz の周波数を持つ縦波・横波の超音波法を用いて、 0.2 MPa の圧力下での本 ATO CN の 13 種類の弾性、粘性パラメータ（ヤング率 E 、剛性率 G 、体積弾性率 K 、ラーメパラメータ λ 、ポアソン比 ν 、 G/K 、伸縮音響インピーダンス Z_L 、剪断音響インピーダンス Z_S 、伸縮減衰係数 α_L 、剪断減衰係数 α_S 、伸縮動粘性 η_L 、剪断動粘性 η_S 、体積動粘性 η_V （注 3）を測定して、熱的安定性、弾性率、音響減衰の解析を行った。

熱的安定性は価電子(VEC)（注 4）によって評価した。本 ATO CN の VEC は、金属/金属タイプのアモルファス合金 55 種類のデータと比較すると、アモルファス合金の形成に対する安定領域内に位置した（図 1）。そのため、剛性を持った金属合金類似の準安定バイオ材料である可能性があることがわかった。

弾性については、まず音響異方性係数で評価した。測定によって得られた本 ATO CN の音響異方性係数は 1 であり、完全等方的弾性体を示しており、海産物のアワビと同様自然素材の特徴を示している（図 2）。一般に、セラミックスの横波音速は縦波音速より大きいのが、金属、合金、ポリマー、ゴムはその反対となる。前者は剪断モードの活性化により、後者は伸縮モードの不活性化に由来するため、本 ATO CN やアワビのような天然産物は伸縮モードと剪断モード間のバランスを維持していることを示唆している。一方、弾性評価に敏感な 4 種類の弾性パラメータについては、本 ATO CN の値は鉄の約 1/10 であった（表 1）。これは混合変形モード II/モード III（注 5）をもつ体積（三次元体積非保存）変形を容易に受けるが、セラミックスのような伸縮や剪断（一軸体積保存）変形に対して抵抗値が高いことを示している。またポアソン比より算出される本 ATO CN の G/K は、最低ポアソン比と軟鋼の臨界結晶合金近くのセラミックス領域に位置した（図 3）。4 つの弾性率の順序 $E > K > G > \lambda$ は、セラミックスの一般的な特徴であり、本 ATO CN は体積保存変形において高弾性を持った準安定類似のセラミックスとしてみなすことができる。

また、音響インピーダンスは異なった音響インピーダンスを持った 2 つの材料の境界での透過と反射および媒介中の音響吸収の評価を決定する重要な特性パラメータである。本 ATO CN の縦波、横波音響インピーダンスは見かけ上セラ

ミックスグループに位置したが、結晶金属、合金、アモルファス合金、ポリマー、ゴムに比べて小さく、ポリマーや水、氷に近いことから（図 4）、大きな音響反射効果を持っていることを示している。

最後に複素弾性率の観点から、減衰特性について検討した。本 ATOCN の減衰係数は、セラミックスと高減衰結晶金属、合金間の境界領域において見出されたことより、三次元体積変形よりもむしろ一次元剪断変形に支配されセラミックスのような高剛性を示している（図 5）。

以上の結果より、結晶材料の強度はアモルファス材料の強度より高いと一般に信じられているが、アモルファスの三次元体積非保存強度が結晶材料の一次元体積非保存強度より優れているものもある。本 ATOCN は三次元体積変化が大きい高強度材への適用が期待される。

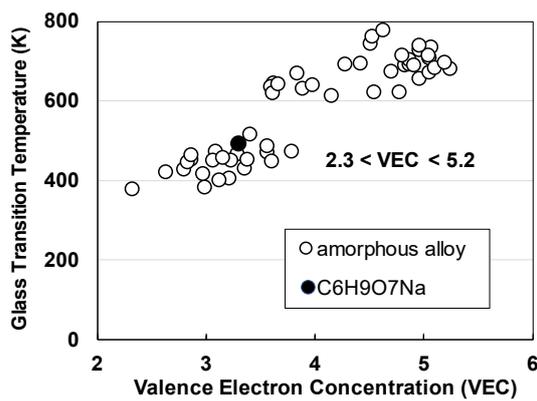


図 1 アモルファス合金の VEC と結晶転移温度の関係。黒丸印は本 ATOCN

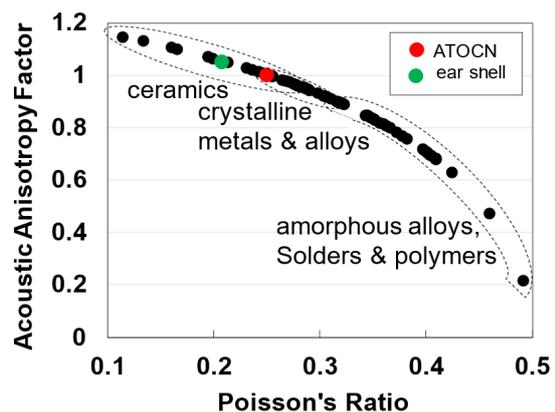


図 2 音響異方性係数とポアソン比の関係。本 ATOCN, アワビのセラミックス、結晶金属、アモルファス合金、半田、ポリマーとの比較

表1 本 ATOCN とアワビの密度、音速 V_l , V_s , ヤング率 E , 剛性率 G , 体積弾性率 K , ラーメパラメータ λ , ポアソン比 ν , 音響異方性係数 A 。比較用に軟鋼(S10C)と不銹鋼 SUS304)の値を示す。

	密度 (Mg/m ³)	V_l (m/s)	V_s (m/s)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	λ (GPa)	ν	A	G/K
ATO CN	1.47	4,176	2,413	21.39	8.56	14.23	8.51	0.249	1.000	0.602
アワビ	2.81	5,034	3,059	63.52	26.30	36.18	18.64	0.207	1.052	0.727
軟鋼(S10C)	7.889	5,773	3,362	221.7	89.14	144.1	84.6	0.244	1.01	0.619
不銹鋼 (SUS304)	7.899	5,832	3,173	205.1	79.50	162.6	109.6	0.190	0.94	0.489

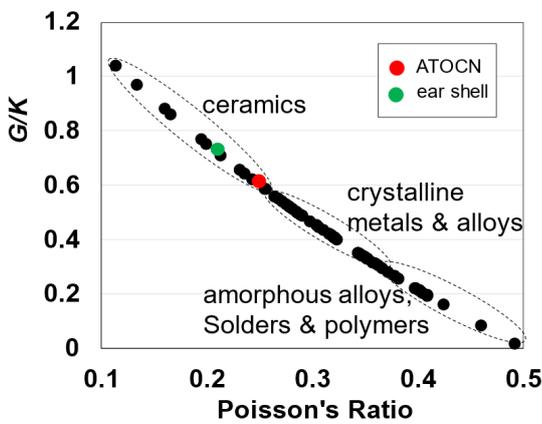


図 3 G/K とポアソン比の関係。本 ATOCN とアワビのセラミックス、結晶金属合金、アモルファス合金、半田、ポリマーに対する比較

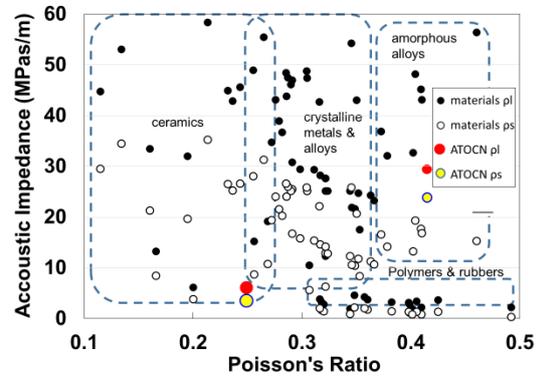


図 4 音響インピーダンスとポアソン比の関係。本 ATOCN のセラミックス、結晶金属、合金、アモルファス合金、ポリマー、ゴムに対する比較

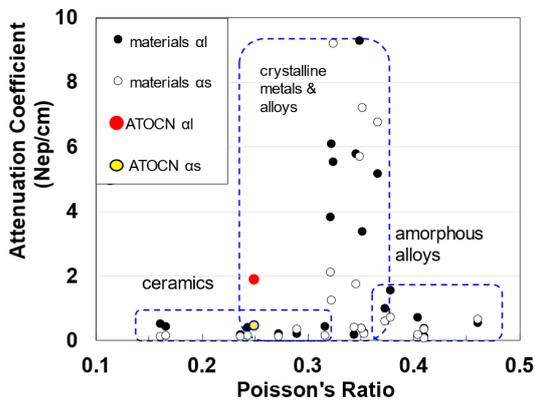


図 5 減衰係数とポアソン比の関係。本 ATOCN と 11 種類の結晶金属、合金、6 種類のアモルファス合金、5 種類のセラミックスとの比較

表2 本 ATOCN の縦波周波数 f_l , 横波周波数 f_s , 伸縮減衰係数 α_l , 剪断減衰係数 α_s , 伸縮動粘弾性 η_l , 剪断動粘弾性 η_s , 体積動粘弾性 η_v

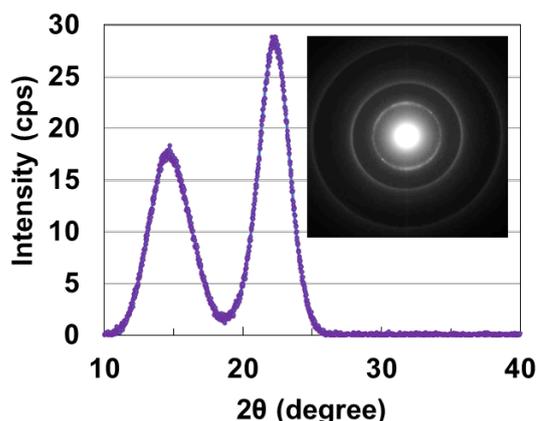
	f_l (MHz)	f_s (MHz)	α_l (Nep/cm)	α_s (Nep/cm)	η_l (Pa·s)	η_s (Pa·s)	η_v (Pa·s)
ATO CN	2.0	4.9	0.458	1.895	1703	2781	1504

【用語解説】

注1. アモルファス:

ガラスのように、元素の配列に規則性がなく全く無秩序な材料である。結晶材料とは異なる種々の特性を示す。

本論文で使用した本 ATOCN 試料 (Sci.Rep.11.6436(2021))



2つのブロードな X 線回折パターンとハローリングを示す電子回折写真。多結晶相は X 線パターンにブラッグ反射に対応したシャープな多くのピークが出現し、電子回折では同心円上にデバイ・シェラー環が見られる。電子線解析ではアモルファス相の結晶化が進む。可視光(平均 550nm)を透過するガラス板と同様、透明の本 ATOCN はアモルファスである証拠でもある。

注2. 超音波法:

物質の音速は温度と圧力により変動する。超音波法の圧力効果は無視できるが、共振(1-20kHz)法のような他の方法は高周波数疲労により劣化の可能性がある。従って超音波法はナノメートル径 CNF からなる本 ATOCN 試料の弾性と粘弾性の評価において最適な非破壊評価方法である。

注3. ヤング率:一軸方向の体積保存の伸縮弾性率

剛性率:一軸方向の体積保存の剪断弾性率

体積弾性率:三次元方向の体積非保存伸縮弾性率。逆数は圧縮率

ラーメパラメータ:三次元方向の体積非保存剪断弾性率

ポアソン比: 弾性限界内で応力を加えたとき、応力に直角方向に発生する歪と応力方向に沿って発生するひずみの比

音響異方性係数: $\sqrt{3} V_s$ (横波音速) / V_l (縦波音速)。音響伝達等方性の目安。

音響インピーダンス: V (速度) $\times \rho$ (密度)。音の伝搬抵抗

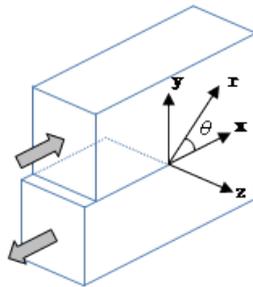
減衰係数: 物質中を伝搬する音波が物質中の諸因子によって散乱された結果減衰された割合

動粘性: 流れに対する粘性の度合い

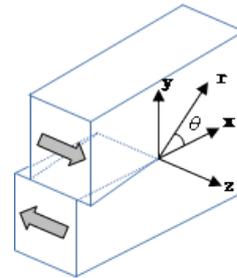
注4. 価電子:

原子の最外層電子は化学反応や物理的特性に大きな影響を持つので物質を構成する各元素の最外層電子の合計は種々の特性評価の目安となる。

注5. 変形モード II (面内せん断型)



変形モード III (面外せん断型)



【問い合わせ先】

東北大学未来科学技術共同研究センター
リサーチフェロー 福原幹夫

メール: mikio.fukuhara.b2@tohoku.ac.jp