

先達からのお便り

E pur si muove —肉食系老学徒の逆襲—

(Counterattack of an old carnivorous scholar)

愛知工業大学総合技術研究所；客員教授 坂 公 恭
名古屋大学名誉教授

「まてりあ」に掲載された花田修治先生のエッセー「先達からのお便り：人生100年時代と研究者—シルバー研究のすすめ—」⁽¹⁾を拝読し、先生の退官後の華麗な変身とご活躍に感心しました。と同時に、一瞬、悪い予感が走りました。その予感が的中し、今回同じようなエッセーを執筆するようにとの編集部からの白羽の矢が立ちました。多くの先輩を差し置いて、僭越ではございますが、大変名誉なことですので、自信はありませんが、とにかく筆を進めます。

振り返れば、私が名古屋大学工学部金属学科に入学したのが1960年、4年生から卒業研究が始まりましたから、研究という名のものに従事したのは1963年になります。卒業研究の題目は「Fe-Cr合金の475°C脆性の電子顕微鏡の研究」でした。修士課程(以下MCと省略。今でいう博士課程前期課程)のテーマは「17-7PHステンレス鋼の時効硬化の電子顕微鏡の研究」で、爾来、55年の長きに亘って電子顕微鏡(以下TEMと略称)による結晶(欠陥)の研究に従事してきたこととなります。この間、色々と思議なことを経験しましたので、皆様にご披露してご批判を仰ぎたいと思います。

博士課程(以下DCと省略。今でいう博士課程後期課程)時代の恩師の井村教授に教えていただいた最大の教訓は「材料の実験的研究においては以下の3点のうち少なくとも一つを満足していなければならない。すなわち、①材料が新しい、②実験方法が新しい、③発想が新しい。」ということである。

①に関して言えば、飯島澄男教授のCNTや高温超伝導体などが思い浮かぶが、私のDCの時期は、それまで転位論の研究は主としてCuなどのFCC金属が主体であったのがFeなどのBCC金属に関心が切り替わった時期に一致する。その後BCC中の転位の研究は隆盛を極めるのであるが、これは正に世にいう銅鉄主義に他ならない。銅鉄主義とは、「銅で行っていた研究を鉄でやってみたらこうなった」とやや侮蔑的に言われるが、実際に転位論における銅から鉄への転換は大きな発展であった。

②に関して言えば、最大の貢献はCambridge学派による転位の直接(動)観察であろう⁽²⁾。これを契機に材料の研究は一変し、Cambridge学派を率いたP. B. Hirsch⁽³⁾(現Oxford

大学名誉教授)は一躍、時代の寵児になる。当時は転位そのものの存在すら疑問視されており、その存在を証明したHirschはSeeing is believingの威力を天下に知らしめ、その回顧録⁽⁴⁾で「We converted people.(我々は人々を改宗させた)」と誇らしげに語っている。ちなみに同じ回顧録でHirschは電顕を操作することは彼の学生Mike Whelan(現Oxford大学名誉教授)によって禁じられていたと告白している。それでも、Cambridge学派のリーダとして回折理論を構築したのは彼の非凡さを物語っている。

③に関して言えば、世界の大発見といわれるものは殆どこの範疇に入る。これは英語では金鉱を掘りあてると称されるが、ここで思い浮かぶのがserendipityとオポチューンである。serendipityについては高温超伝導体の発見の際に世間の耳目を集めたが、高温超伝導体の発見は周到な準備の元で進められていたようで一概にserendipityとはいえない。

幸運に出会ったとき、多くの人はそれと気づかずに見逃してしまう。上田良二先生はその著『雑文抄』⁽⁵⁾でギリシャ神話のオポチューンの話をしておられる。オポチューンは幸運の神ではあるが、前髪は長くて誰も気が付かない。しかし過ぎ去ってみると後頭部は剥けていてよく目立つ。慌てて追いかけても剥げのため捕まえることができないということである。私の研究態度は「なんでも見てやろう」⁽⁶⁾(今では「とにかく見てみよう」)であるが、目的としている観察事項以外に何か変わったものに出くわさないかと常に気を配ったものである。

学生に研究テーマを与えるときに一応その目的を説明するのだが、学生はその通りに行かないとすまなさそうに「先生、うまくいきません」と来る。学生には申し訳ないが、私はこれを待っていたのである。予想通りに行かないということは、その背景となる理論が間違っている可能性がある。ここから新しい学問が拓かれる可能性がある。

【余談】我が国の学問発展のためにDCの振興が叫ばれて久しい。しかし、多くの工科系の学生はMCを終えると企業に就職する。彼らは修士論文を仕上げる際に一応の研究の進め方をマスターしている。しかし就職先ではMCで研究したテーマとは異なる分野に従事させられることがほとんどである。ここで彼らは悩むわけであるが、その中で、研究がマルチ化する。また、幾人かの学生は、大学院時代の研究に若干でも関係が在りそうなテーマの場合にはその恩師に相談に来る。これが大学における新しいテーマとつながっていく。まさに産学共同の草の根運動である。

話は本題に戻るが、1980年代の後半から行った固液界面の高分解能観察はInSb中の拡張転位の拡張幅の温度依存性を調べようとしてTEM内加熱実験を行ったのがそもそものきっかけである。昇温中に黒いぶつぶつが現れた(転位は全く変化なし)。Sbの蒸気圧はInよりはるかに高いため、TEMの真空中でInSbを加熱すると、Sbが蒸発し、In rich側に組成がずれる(化学量論から外れる)。その結果、液体In(Inの融点は~156°C)が晶出したためである。ここで、転位の拡張幅の温度依存性への関心は吹っ飛んだ。固液界面の

方がはるかに something new である。最終的には InSb(固体)/In(液体)の固液界面の高分解能観察に成功したが、これは Sb が TEM(この場合、設置間もない新品の HVEM の H-1250ST)内で蒸発するわけであり、レンズ周りが汚染する。当時、たまたま名大に奉職されていた日立の上野武夫さん(現：山梨大学客員教授)がレンズ周りをクリーニングしてくれて、実行委員会のメンバーにはお許しを頂いたが、もう少し安全な合金系がないかと状態図を見ていると Al-In 系が条件にぴったりである。

当時、井村研では、非晶質の研究が行われていて、twin roll の急冷装置があった。この装置を用いて Al-In 合金を急冷したところ Al 母相中に In の微結晶が見事に分散している試料が作製できた(図1)⁽⁷⁾。(ちなみに、このようなサンプルの作製に成功したのはこの初回の実験のみで、その後はいくら繰り返しても成功しなかった。全く Beginner's Luck としか言いようがない)。Al-In 系ならばいくら加熱しても問題はない。固液界面の原子レベルの観察はもちろん、微粒子の融点と直径とともに上昇するというそれまでの常識と正反対の結果が出た、メダタシ・メダタシである。これを契機に液体の TEM 観察に方向転換し、合金化熔融亜鉛メッキや半田付の過程のその場観察へと突き進んだ。当時は大航海時代に突入⁽⁶⁾と粋がったものであるが、今では液体内の TEM 内その場観察はかなり普及している。Philos. Mag. の Editor-in-chief であった Mike Stobbs 博士に「お前(坂)が液体の研究をするとは思わなかった。」と言われたときに、上記の説明をしたら納得してくれた。

【余談】合金化熔融亜鉛メッキは当然のことながら、Zn がメッキされている。Zn の蒸気圧は非常に高いため、昇温中に Zn が飛ばないように分厚いカーボンでコートする。それでも、昇温にモタモタしていると Zn が融点に達する前に蒸発してしまうので、一気に500°Cくらいまで加熱する必要がある

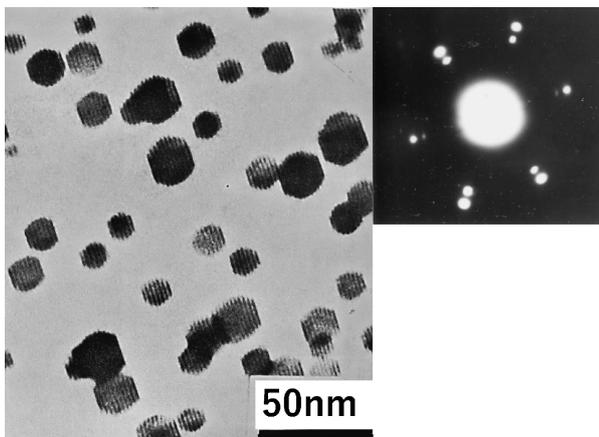


図1 液体急冷法によって作製した Al-In 合金。In の微粒子(この場合結晶であることがモアレ縞からわかる)が Al マトリックスに均質に分散している。右側は回折図形。外側のやや強い斑点が Al 母相からのもので、内側のやや弱い斑点が結晶 In からの斑点(文献(7)から許可を得て転載)。

ある(Zn の融点は $\sim 419.5^{\circ}\text{C}$)。もちろん分厚いカーボンコートを通して観察するので、HVEM を用いることが必須である。実際に用いた HVEM は当時既にかなり老朽化していて私以外の user はほとんどいなかった、いわば私の専用機であった HU-1000D である(この HVEM を保守していただいた荒井重勇技官(当時、現在名大特任准教授)に感謝する)。それでこのような荒っぽい実験が可能になったのである。それでも首尾よく熔融亜鉛と基板の Fe の間の反応を観察できたのは数回である。その後、佐々木勝寛君(現在株式会社 UACJ)が新しい H-1250ST を用いて追試したが、結局成功しなかったようである。後述のように、佐々木君は TEM の名手であり、その彼が成功しなかったということは HU-1000D の真空度が適当に悪く、Zn が飛びにくかったためであろうか。あるいは top-entry タイプの加熱ホルダーが微妙に幸いしたのか謎である。

合金化熔融亜鉛メッキの研究に関連して、Fe-Zn 系の金属間化合物の単相(多結晶)の育成を試みた。これは韓国からの国費留学生、洪文憲さん(現在 POSCO)が担当した。既に述べたように Zn は蒸気圧が高く、しかも Fe-Zn 系の金属間化合物は包晶反応であるため、その育成はきわめて困難であった。彼も何度も失敗を繰り返し、一時はあきらめて帰国しようと思えたらしい。しかし、ある時、いつものように X 線でチャートをとりながら、ついウツラウツラして目が覚めたら Fe-Zn の Γ 相の単相が育成されていることを発見して「涙が出るほど嬉しかった」と述懐している。その後、洪さんは Γ 相のほかに、 Γ_1 , δ_{1p} , δ_{1k} , η 相のすべての単相試料を作製することに成功したが、洪さんが帰国したら、もう誰も成功しなかった。当時、Philosophical Magazine のコンサルタント編集者であった Bryan Coles 博士(Imperial college, P.M. のコンサルタント編集者は2人いて、もう一人は Sir Nevill Mott)から、試料を譲ってくれないかとの依頼があったが、洪さんが既に名大を離れていて、残念ながらお断りせざるを得なかった。いずれにしても、この難しい結晶育成に成功した洪さんもちろん偉いが、韓国からの博士課程の国費留学生に何か八かの研究をやらせた指導教官(すなわち私)も偉い(?)と、ひそかに思っている。

また、高温超伝導体フィーバーの際にもわれわれも御多分にもれず早手を染めた(今にして振り返ってみると流行に流された感がして、いささか後ろめたい)。とにかくマッフル炉を購入し、(素人のくせに)、まずは状態図の作成とばかりに組成を変化させた試料を種々溶かしてみた。そうすると驚くことに YBaCuO の見事な単結晶(7 mm \times 7 mm で厚さは 0.1 mm 程度)が育成された⁽⁸⁾。しかもスラッジはポートから這い出して、単結晶はスラッジから完全に浮き上がり、ポートのへりに支えられており、ピンセットで簡単に取り出すことができた。まさに嘘ではないかと思うような結果であった(図2)。用いたポートも研究室に転がっていたアルミナのありふれたものである。ところがである、この単結晶はマッフル炉内のある位置においてのみ成長した。しかもその good な領域は次第に小さくなっていき、最終的には成長し

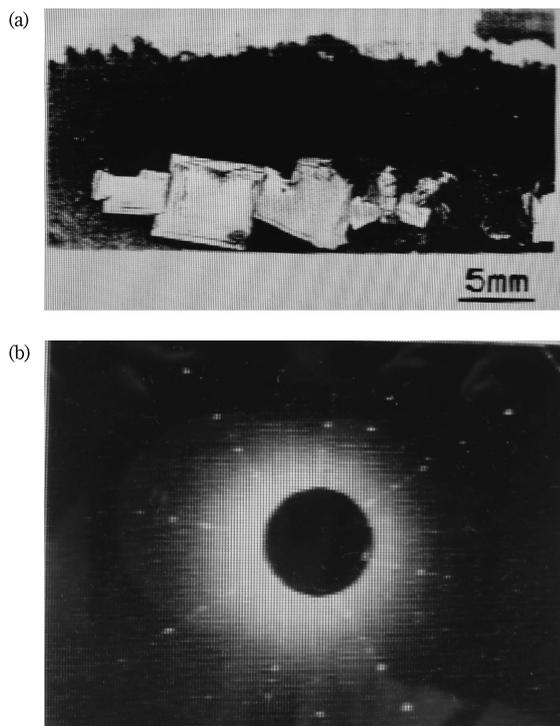


図2 (a)YBaCuOの単結晶．アルミナのボートの縁に乗っかっている．(b)X線ラウエ写真．単結晶であることがわかる．

なくなった．新しい(同じ型式の)マッフル炉を購入して試みたが、この場合には単結晶は始めから全く成長しなかった．マッフル炉内の微妙な温度勾配が効いていたのか、今となつては全く見当もつかない．佐々木君はこの単結晶を用いて Bristol 大学で Bitter pattern で磁束の観察に成功している⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾(図3)．Bitter pattern は結晶表面が非常に滑らかでないと観察できない．この単結晶がいかに完全であったかという証拠である．

また、私が Oxford 大学に留学していた時(1977~79)の共同研究者であった Glyn Taylor 博士が私の帰国直後に日本学術振興会の招聘で名古屋大学を訪れ1年間研究を共にした．私の Oxford での研究は Li-Mg (BCC) 合金単結晶の塑性変形であったが、GT はもともと Nb の研究で名を成しており、名古屋での研究はその Nb を用いて異常迄りを HVEM 内でその場観察することであった．彼は Oxford から Nb の単結晶を持ってきており、それを彼が Oxford で用いていた電解液(90/10 H₂SO₄/HF @45°C, 10V)⁽¹³⁾で研磨したところうまくいかない．どなたか失念してしまったが、別の研磨液(15% H₂SO₄/メタノール@-40°C, 40V)を教えていただきそれを用いると研磨できた⁽¹⁴⁾．ちなみに、GT は英国に帰国後、この電解液を用いて研磨したところ成功せず、彼の元の研磨液だとうまくいったと言っている．

このようなミステリアスな例でなく、理由がはっきりしているが追試実験で再現することがほぼ無理であろうという事例もある．佐々木君が Al マトリックス中に埋め込まれた In の融解過程を高分解能観察でその場実験をした．その例を図

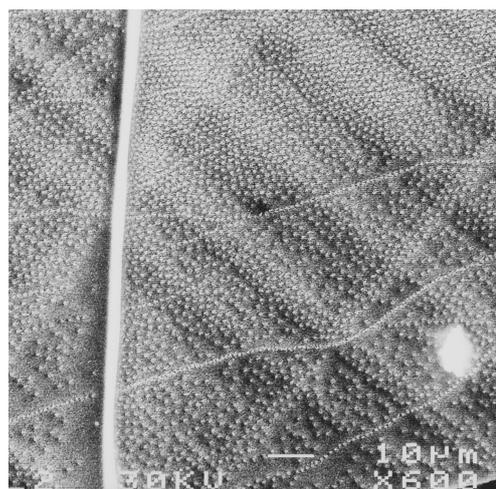


図3 図2に示した YBaCuO 単結晶で得られた Bitter pattern(佐々木博士提供)．

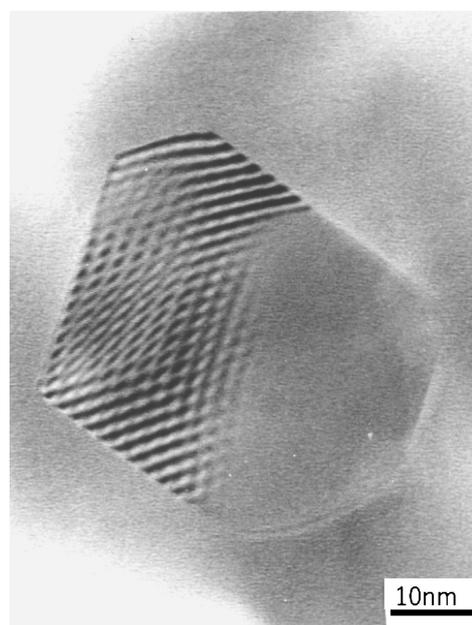


図4 In 微粒子中の固液界面高分解能 TEM 写真(文献⁽¹⁵⁾から許可を得て転載)．

4に示す⁽¹⁵⁾．左半分の縞模様は Al 結晶と In 結晶のモアレ縞である．つまり In は固体である証拠である．右半分はモアレがないので In が液体になった証拠である．この場合、純 In を観察しているので、融解反応は不変反応であり、自由度は 0 である．つまり融点より少しでも温度が高ければ全面的に液相となり、低ければ固体となるはずである．そのような条件下で、固液界面を観察する(しかも直径 100 nm の微粒子内で)ことは至難の業であろう．しかもこの写真は銀塩のフィルム上に記録されている．露出は 2-3 秒である．想像であるが、おそらく世界中のだれが追試を試みても成功は難しいのではないかと思う．佐々木君の超絶技巧(Paganini 並み(?))のなせる業であろう．

以上、私が経験した不思議な事例について紹介させていただいた。「誰がどこで追試しても同じ結果が出る。」ということが再現性の定義だとすると、いささか考えさせられる。逆に言えば、再現性すれすれの実験こそ実験屋の腕の見せ所で、実験の醍醐味とも言えるのかもしれない。誰でも再現できるような実験では腕の見せようがないではないか。

私事で恐縮ですが、私の父は生前、子供の私たちに「いつまでもあると思うな親と金、無いと思うな事故と○。」と教訓を垂れていた。この○は何かと思いますか？それは「運」です。何事もあきらめずに頑張ればいつかは運に当たるかもしれない。この教えが最近、まさに的中した。この起こりは愛知工業大学と浜松ホトニクスとの共同研究に参加させていただいたことである。愛工大の岩田博之先生と浜ホトの河口大祐さんがSiのステルスダイシングについて共同研究をされていた。そこに私が仲間入りしたということである。ステルスダイシングとはSiウエハの内部に赤外線レーザーを集光させ、そこで応力集中などの特異点を発生させ、それを起点としてウエハを細かく破断(dicing)する技術である。破断面はSEMで観察されており、レーザーの焦点近傍でポイドが生成されていることは既に確認されていた。このポイド生成の機構として、焦点近傍での熱膨張のために発生する高圧のために、Siの高圧相(非晶質の他に何種類かの結晶相が存在するがダイヤモンドシリコン(DS)より密度が~10%高い程度)が生成し、その密度の差がポイドとなるという説がオランダおよびオーストラリアの研究者によって提唱された⁽¹⁶⁾。この説はTEM観察で裏付けられたと著者は主張するが、私にとっては納得しがたいところがあり、さらなるTEM観察を丁寧に行う必要があると判断した。

破断したサンプルの観察では、破断時にポイドの一部がデブリとして脱落している可能性がある。厚い試料を用いて、破断する前のレーザー照射部を丸ごとTEMで観察しようという計画した。こうなったら我が国のお家芸、オランダ人やオーストラリア人に名を成させてなるものかとばかりに文部科学省のナノプラットフォーム(名大: 微細構造解析プラットフォーム)に応募して、HVEM観察した。図5はその一例である。ポイドの周りには転位など観察されず、ポイドは忽然と発生したとしか言いようがない。詳しいことは原著論文⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾を参照していただくとして、質量保存則の破綻を可視化することができたのだと勇み立っている。

しかしこれを論文にして公表するには大変苦勞した。特に第1報は国内外のjournalに投稿したが、ほとんど門前払いである。いわく、「non-sense」、「we publish only scientifically valid papers」云々…しかし、これで私はこの研究のoriginalityが本物であるとの自信を深めた。しかし、とにかくpriorityを確保するため2017年の金属学会の秋期講演大会(北大、札幌)に出かけて発表した。最終的には日本顕微鏡学会の欧文誌(Microscopy)に掲載され、priorityは確保できた。科研費にも応募したが、結果は目も当てられない評価であった(不採択、しかも不採択の中でも最低レベルの評価[c])。ちなみに、上記の論文は内外の友人に送付して感想・

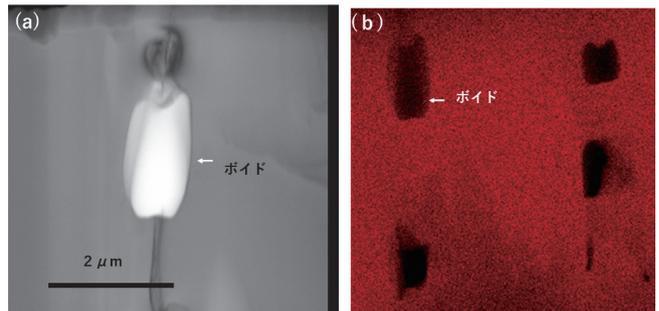


図5 レーザを照射したSi内部のポイド。(a)は通常のリターンコントラスト。ポイドの周辺に歪、転位などは存在しない(文献(18)から許可を得て掲載)(b)はSiのEDXマッピング。ポイドが文字通り空乏であることがわかる。(オンラインカラー)

意見を求めた。誰もポイド生成の機構を説明できていない。「What amazing results」、「I wonder ?????」、「You are obviously mining a splendid field」などが代表的なコメントである(科研費審査員諸兄の評価とは雲泥の差である!)。果たして第2の「Seeing is believing. We converted people.」になりうるか?

俗に「運・鈍・根」が大事という。私は現在76才であり、愛工大では岩田先生と実際にTEM(2010と2100plus)を用いて観察している。このこと自体がluckyと言えるが、やはり永年研究しておれば運に当たる(犬も歩けば棒に当たる)確率も増えるということであろう。つまり時間軸を伸ばすということである。成功の確率を $A \exp(-G/kT)$ で表せるとすれば、そのpre-exponential term Aを稼ぐにはこれしかないということであろうか。まだまだ「肉食系老学徒のパワー衰えず」で頑張りたいと思っている。

せつかくの機会ですので、私の座右の銘を紹介させていただきます。それは王陽明の「いかに広くともため池であるよりはたとえ狭くてもこんこんとわき出でてやまぬ泉でありたい。」これは、中央公論社の「世界の歴史」第9巻「最後の東洋的社会」⁽²⁰⁾に出ていたもので、私が学部あるいはMC時代に出くわし、「これだ!」と心に決めた言葉である。

最後に、若い現役の諸君には非常に陳腐ではありますが「少年老い易く学成り難し。」の言葉をお贈りしたいと思います。皆様、「一寸の光陰軽んずる」ことなく研究に励んで下さい。

文 献

- (1) 花田修治: まてりあ, 57(2018), 120.
- (2) 例えば, M.J. Whelan: The early observations of defects in metals by transmission electron microscopy, Understanding Materials, ed. by C.J.Humphreys, Maney, London, (2002). MJWは当時, Cambridge大学Cavendish研究所の研究学生(research student)でHirschの下で転位の観察に打ち込んでいた。Mr.R.W(Bob) HorneとともにAlの箔(ハンマーで叩いて打ち伸ばした試料)を観察中に転位が動くのを初めて観察

