

先達からのお便り

縁は研究を結ぶ

東京工業大学名誉教授 里 達雄

長く勤めた東京工業大学を2015年3月に定年退職しました。学生の教育指導はもとより研究活動、大学の運営業務などに携わり、多くの人達と様々な交流の機会を得、経験をしてきました。本欄への寄稿の依頼を受け、ささやかながら思うところを記してみたいと思います。「先達」として若い皆様に何か申し上げるほどのことは特には持ち合わせていませんが、自分がこれまで実験などを通して経験したことを振り返り、いくらかでもご参考になれば幸いと思筆を進めることにします。

1973年4月に学部4年の卒研生として金属工学科の非鉄金属材料学講座に配属されました。卒研テーマとして与えられたのが「アルミニウム合金の時効析出」でした。与えられたというよりは配属された同期4名によるくじ引きの結果で決まったテーマでした。これが私の長い研究生生活の主要テーマになることなど思いもしませんでした。アルミニウム合金の「GPゾーン」ということばを授業で確かに聞いた気はしたもののそれが何であるのか、また、一体何をすればいいのかなど皆目理解しておらず、言い知れぬ不安にかられたスタートだったことを今でも鮮明に覚えています。

当時、直接ご指導いただいた小島陽先生(元長岡技術科学大学学長)には、「ともかく、手足を動かして実験データを出してみなさい」と言われ、理解もないままにAl-Cu合金の溶解鑄造、圧延、線引き加工などを行って試料を作り、時効処理を行って測定データを取り始めました。手書きのグラフ用紙に硬さや電気比抵抗をプロットしていきましたがプロット数が増えるにつれて興味が徐々に沸いてきました。驚きがあったのです。Al-Cu合金にほんのわずかに(0.01~0.05 mass%) Snを添加すると硬さや電気比抵抗変化が大きく変わることに驚いたのです。今も強烈に印象に残っているのがそのとき得た図1のグラフです。図1(a)はAl-4%Cu (mass%)合金とAl-4%Cu-0.05%Sn合金を高温から水に焼入れたあと一定速度で昇温したときの硬さの変化です。試料を多数用意し、昇温しながら所定の温度になったときに試料を電気炉から素早く取り出して水冷し、硬さを測ったものです。微量のSnで硬化挙動が大きく異なります。また、図1(b)はAl-4%Cu合金にSnをほんの微量入れた合金を0°Cで保持したときの電気比抵抗変化です。微量のSnで電気比抵抗変化は大きく遅れます。「なぜ、Snがほんの微量入っただけでこんなに違うのだろうか?」、「そもそも、Al-4 mass% Cuというのは約2 at% Cuであり、Al原子が98個でCu原子がたったの2個だけなのに、時間とともに硬さが大きく変

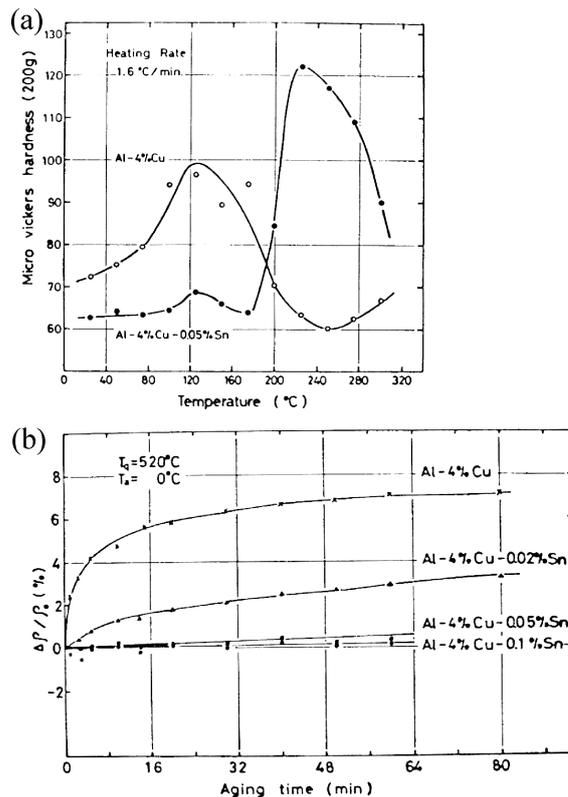


図1 Al-4%CuおよびAl-4%Cu-x%Sn (x: 0.02~0.1)合金の時効による硬さおよび電気比抵抗変化(卒論図面)。(a)昇温時効での硬さ変化、(b)0°C時効での電気比抵抗変化

化したり、電気比抵抗が変化するのなぜか?という素朴な疑問が沸いてきました。私は鹿児島県の離島の徳之島で高校まで過ごしました。何もない島ですが、海や山や川はいつもそこにあり、子どもの頃は時間を忘れて仲間と遊びまわっていました。遊びの中で子どもにとって不思議なことに多く出会い、「なぜ?」、「どうして?」と始終自問していたときの気持ちが突如沸いてきました。島のことば(シマゴト)では、「スナティガヤ?」となります。このデータは研究生生活の原点ともいべき大きな驚きを与えてくれました。

当時、国内外の研究者が精力的に時効に関する実験を行い、論文などが次々に発表されていました。時間に伴う変化は時効(aging)とよばれ、この変化はGPゾーンが形成されるためだと説明されていました。GPゾーンとはGuinier-Preston Zoneのことであり、二人の発見者の名前が付いていることを知りました。「では、GPゾーンとは何か?」、「なぜできるのか?」など、次々に疑問が沸き、論文を読んだり、学会で聴講するなどして自分の疑問の答えを見つけようとしていました。硬さや電気比抵抗に加えX線で調べる必要性を感じ、まずは単結晶づくりに取り組みました。研究室の先輩に「ひずみ焼鈍法」というのを教わり、Al-Cu合金の短冊状板材を使って何十枚もトライし、目指す結晶方位の粗大結晶粒づくりに挑戦しました。一晩かけて結晶を成長させるのです。大きめの結晶粒を選び出してはX線ラウエ法

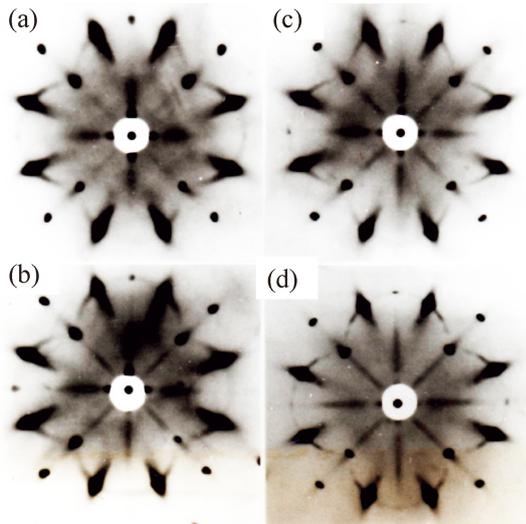


図2 Al-4%CuおよびAl-4%Cu-0.03%Sn合金の140°C時効試料のX線ラウエ写真(卒論図面)。(a),(b): Al-4%Cu, (c),(d): Al-4%Cu-0.03%Sn。(a),(c): 1.5 h, (b),(d): 24 h(オンラインカラー)

を用いて板面が(100)面に近い方位を選び出す作業です。ラウエ写真を見てもなかなか思うようには見つかりませんでした。そのうち先輩とのディスカッションで、試料をエッチングしてその光り具合、すなわち、試料を傾けたときの輝く角度具合から(100)面の当たりがつくことを見出し、その技で(100)面方位の単結晶をいくつも選び出すことができました。これらの単結晶を使って時効処理した試料のX線ラウエ写真を何枚も撮影しました。図2に例を示します。今ではほとんど行われませんが、当時はこの方法で時効析出の進行過程を調べていました。基本反射点から伸びるストリークの強さや形から時効過程を判断していました。当時、研究室ではこの単結晶選びは自慢の「技」でした。後になって単結晶はX線ラウエ写真のほかにX線小角散乱測定にも活用し、様々なデータを得ることができました。ただし、GPゾーンの実際の姿はまだわかりませんでした。

この頃、指導教官(当時は「教官」とよばれていた)の高橋恒夫先生が名古屋大学の美浜和弘先生を紹介して下さいました。美浜先生は透過電顕の専門家で、高橋先生とは東工大で同じ研究室だったとのご縁です。美浜先生の研究室には当時加速電圧100 kVの高分解能電顕があり、これでGPゾーンを高倍率で直接観察してみようと計画を立てました。この電顕には試料傾斜装置が付いていないとのことで、試料の(100)面を観察するには(100)面の薄膜試料を用意する必要がありました。このとき役立ったのが先ほどの面方位鑑識の技でした。研究室で時効した(100)面方位の試料から自作の電解研磨装置で慎重に薄膜をつくり、翌日名古屋大学まで持って行き観察しました。GPゾーンの結晶格子像がくっきりと観察できた感動は今も心に残っています。薄膜試料を壊さないように気にしながら何度も新幹線で名古屋に通いました。その数年後に研究室に加速電圧200 kVの高分解能電顕

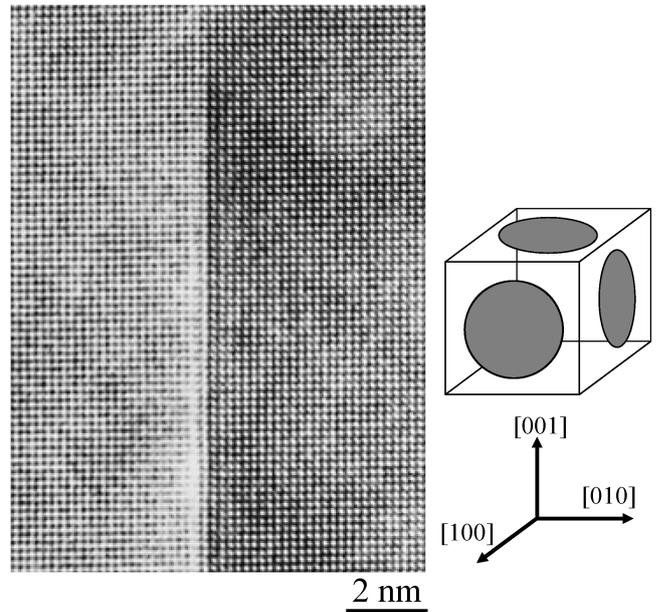


図3 Al-4%Cu合金のGP(1)ゾーンの高分解能電顕写真(150°C, 24 h). 母相の(100)面上に円板状にCu原子が集合.

が導入され、自由に観察できるようになりました。とはいえ、電顕はトップエントリー型の試料ステージで試料の挿入・取り出しや傾斜操作には細心の注意が必要でした。また、部屋の関係で電顕は建物の4階に設置されており、廊下を歩く人の振動が伝わるため真夜中に撮影していました。図3の高分解能写真は「真夜中に会ったGPゾーン」の一例です。Alの(100)面にCu原子が板状に集まっている姿を観察できましたが、Cu原子の層は1枚だけでなく複数の層をもつものも観察され、GPゾーンの実際の姿は複雑であることもこのとき分かりました。フィラメントの交換、電子銃や試料室のクリーニングなどは自分で行っていましたので電顕の構造を肌で感じることができました。

もう一つ忘れられない研究室の装置は熱分析装置です。普通にある示差走査型熱分析装置(DSC)ではなく、断熱型比熱測定装置でした。試料室は外部からの熱の出入りがないように断熱型構造に工夫され、試料に常に一定の熱量が供給され一定間隔の温度上昇に要する時間を計測して比熱変化を求める方式です。試料から発熱があれば時間は短くなり、吸熱があれば長くなります。この装置によりごく初期のGPゾーンの形成・消滅挙動を明瞭に捉えることができました。試料室を液体窒素で冷却できる工夫もさらに加え、0°C以下の低温から測定できるようにしました。Al-Mg-Si合金の微小な溶質クラスターの形成を初めて捉えたのもこの装置でした。熱分析を用いた時効の研究は当時東北大学におられた平野賢一先生が精力的に行っておられました。平野先生は東工大のご出身とのご縁で親しく議論をしていただいたり、アドバイスをいただいたりして多くの刺激を受けました。

話しは前後しますが、外部の大型装置での実験もGPゾーンの研究に大変有用でした。1980年代後半につくば市の高

エネ研(現 高エネルギー加速器研究機構, KEK)の放射光実験施設(PF)でビームラインを用いたX線小角散乱強度のその場連続測定(時分割測定)を行いました。Al-Cu合金の単結晶試料を用いて研究室から持ち運んだ小型電気炉内で時効処理し, ごく初期過程を連続的に調べました。これによりGPゾーン形成初期における形状変化や電気比抵抗変化との対応を定量的に結びつけることができました。特に, 低温時効のごく初期段階から形状の異方性が見出され, (100)面上にCu原子が集合することを明らかにできました。マシンタイムが3日ほどだったので, 睡眠時間を極力けずって実験を行いました。高エネ研のスタッフをはじめ研究仲間の協力を得て実施できた実験でした。

もう一つの大型装置での実験として東海村の日本原子力研究所(現 日本原子力研究開発機構)にあった中性子回折装置を使ったAl-Mg合金のGPゾーンの測定があります。AlとMgは原子番号が隣接しているためX線では十分なコントラストがつかず測定が難しかったのですが, 中性子回折装置では明瞭なコントラストを得ることができました。この測定によりAl-Mg合金の室温時効でL1₂型規則構造のGPゾーンが形成されることを明らかにできました。これらの大型装置での実験はいずれも人の縁が結び付けてくれたお陰で実施できたものです。

振り返ってみると, 人の縁の繋がりで様々な研究を進めることができたと思っています。時効析出の研究グループに参加できたのも貴重な縁でした。1980年代初頭に, 当時京都大学におられた村上陽太郎先生が代表となり, アルミニウム合金の時効に関する研究グループができました。私は助手になりたてでしたがグループに加えていただきました。研究グループには時効析出に関わる著名な先生方が参加しておられました。京都大学からは村上先生の他に高村仁一先生, 長村光造先生, 東京大学からは鈴木寿先生, 菅野幹宏先生, 東北大学からは平野賢一先生, そして東工大からは高橋恒夫先生が参加しておられました。また, 米国のノースウエスタン大学のJ. B. Cohen先生も参加されており, それぞれ異なる視点から時効の研究を進めておられ, 最新の実験結果を相互に発表し, ディスカッションしていました。時効研究に対する刺激を受けたのみでなく, 研究に対する姿勢や心構えなども多く教わりました。研究グループで連名の論文も発表しました。多くの先生方が今は鬼籍に入られましたが忘れられない経験であり, 自分の研究生活を鼓舞していただきました。

受けた刺激といえば, 海外での国際会議参加でも忘れぬ経験が多くしました。初めて海外で発表したのは1987年に米国のデンバーで行われた「GPゾーンに関する国際シンポジウム」でした。GPゾーンに関する著名な研究者と直接会う機会となり, また, 初めての米国ということもあり夢のような時間でした。ただ, 自分の力不足を思い知る機会ともなりました。また, 1986年から始まったアルミニウム合金国際会議(ICAA)でも参加のたびに刺激を受け, 研究のヒントを得, さらに交流の実を広げることができました。特に, 仏国のグルノーブルではGPゾーンの発見者の一人である

A. Guinier先生に直接会って話を聞くことができました(1996年)。英国のケンブリッジではAl-Cu合金の時効硬化の研究で知られるJ. M. Silcock先生にも会い, 直接話をする機会となりました(2002年)。論文を読んだだけでは得られない経験となり, 研究へのモチベーションが高まりました。

1988年から1989年にかけて英国のマンチェスター大学に留学しました。ちょうど日本の元号が昭和から平成に変わった年です。マンチェスター大学のMaterials Science Centreの客員研究員として滞在しました。G. W. Lorimer先生の研究室に滞在し, 主に分析電顕を用いて合金中の微細析出物の組成分析の研究を行いました。Lorimer先生は時効の研究でもよく知られており, 無析出帯(PFZ)形成機構に関するLorimer-Nicholsonモデルを提唱しています。Lorimer先生とG. Cliff先生は電顕による組成分析の基礎を築かれており, アルミニウム合金中の析出物の電顕による分析手法を手取り足取り教えていただきました。Cliff-Lorimer factor (k-factor)の意味や決定方法, 合金の母相中に埋もれている析出物の分析手法(Cliff-Lorimer plot)などを学びました。これらの技法はその後の研究に大いに役立っています。図4はマンチェスター大学本館とLorimer先生, Cliff先生の写真です。マンチェスター大学に滞在中に印象に残ったことがあります。それは午前10時と午後3時に皆が仕事の手を休め, お茶(紅茶, コーヒーなど)を飲みに来る部屋があったことです。教職員や学生たちが三々五々集まってきて誰もが分け隔てなく談笑するのです。Common Roomとよばれたゆったりとした部屋でした。分野の異なる先生方, 著名な研究者, 学生たちが気さくに声を掛け合い, たわいのない話から専門の話, さらに装置の話など話題は何でもありでした。この部屋で新たな知遇を得たり, 研究の相談をしたり, 異分野の研究者から斬新なヒントを得たり, などが日々できる部屋でした。中には一人でコーヒーを飲みながら考えを巡らせたり, 一息入れる人もいます。このCommon



図4 マンチェスター大学(英国)およびLorimer先生, Cliff先生。(a)マンチェスター大学本館建物(スケッチ), (b) Lorimer先生, 奥様(マンチェスター大学の結晶学の教授)と息子さん, (c) Cliff先生と高精度分析電顕(VG-STEM)(オンラインカラー)

