

平成19年12月25日

井上総長に係る研究不正等の疑義に関する匿名投書への対応・調査報告書

東北大学
匿名投書に関する対応・調査委員会
委員長 庄子 哲雄
(研究・国際交流担当理事)

目 次

．はじめに	1
．投書の送付日と宛名	2
．投書の内容（概要）	
1．研究活動関係	2
2．研究費等関係	4
3．その他関係	5
．対応・調査の概要	
1．対応委員会及び調査委員会の設置の趣旨及び経緯	5
2．対応委員会及び調査委員会の開催	5
3．対応・調査の手順	5
4．各委員会での内部的取り決め事項	6
5．調査の前提	6
．調査結果（予備的な調査を含む）	
1．研究活動関係	6
2．研究費等関係	9
3．その他関係	10
．結論（まとめ）	11
．資料等	13

(別紙)

研究活動等の不正に関わる対応委員会名簿

所属 職	氏名	備考
理事(研究・国際交流担当)	庄子 哲雄	(委員長)
副学長(男女共同参画・学術情報担当)	野家 啓一	
副学長(教育研究基盤推進担当)	渡邊 誠	
金属材料研究所 所長	中嶋 一雄	
東京工業大学 応用セラミックス研究所 所長	近藤 建一	(学外委員)

研究費の不正使用に関する対応・調査委員会名簿

所属 職	氏名	備考
理事(研究・国際交流担当)	庄子 哲雄	(委員長)
副学長(男女共同参画・学術情報担当)	野家 啓一	
副学長(教育研究基盤推進担当)	渡邊 誠	
金属材料研究所 所長	中嶋 一雄	
東京工業大学 応用セラミックス研究所 所長	近藤 建一	(学外委員)
金属材料研究所 事務部長	渋谷 幸雄	
監査室 室長	畠山 一典	

報告書レビュー依頼外部学識経験者委員

所属 職	氏名	備考
大阪大学産業科学研究所 教授	弘 津 禎 彦	
放送大学宮城学習センター センター長	大 橋 英 寿	前放送大学副学長

報告書

I. はじめに

本件は匿名により多様な手段を用いて研究不正等に関わる事項について疑義を指摘しているものであり、その取り扱いについては、平成19年1月23日付け教育研究評議会において承認された本学研究推進審議会研究倫理専門委員会策定の「研究活動における不正行為への対応ガイドライン」（以下、「本学ガイドライン」という。）に照らし合わせた場合、匿名であることにより告発として正式に受理すべきものには該当しない。この取扱いは、告発においては、正確かつ透明性のある公正な調査を行うために顕名を条件としていることによる。一方、本学の上記ガイドラインにおいては、研究不正に関する相談は、匿名においても受け付けることとしており、その場合には、告発と同様にその内容を確認・精査し、相当な理由があると認めた場合あるいは指摘の内容に応じて部局長の判断で調査を開始することが出来るとしている。

本件については、対象者が本学の最高責任者であること、疑義内容を記した文書が広く社会に流布されていることに鑑み、国立大学法人東北大学として説明責任があると判断し、内容を裏付ける相当な理由は示されていないが、本件について部局長に相当する研究担当理事の判断により「相談」として受け、特例的に対応することとした。本学ガイドラインに依れば、本調査への判断に先立って「予備調査委員会」の設置が定められているが、このプロセスは顕名による告発を対象としているため、本件のような相談を対象とした特例的な扱いは規定されていない。そのため、今後の取り扱いを定めるための対応を検討するために「予備調査委員会」とは別の委員会として対応することとした。すなわち、匿名の相談に該当する場合の「相当の理由」あるいは「指摘されている疑義の具体的な事実関係」を予備的に調査するために「対応委員会（委員長：研究担当理事）」を設置し、指摘事項に関する合理的根拠について、客観的事実、公表論文及び指摘されている試料そのものとは異なるが、その後の研究において同様な組成で作製された試料の存在及びその公開性（関連研究者への試料の提供等）、対象者等からのヒアリング及びマスコミ等からの取材申し込みに対する対象者の回答とその根拠等をもとに判断することとした。

「対応委員会」の予備的な調査により、指摘されている疑義について合理的な根拠が認められる相当の理由があると判断した場合には、本学ガイドラインにしたがって「調査委員会」を設置して、本調査を行うこととした。一方、研究費不正使用に対する疑義については、平成18年6月30日付けの研究担当理事裁定「研究不正の防止に係る体制整備について」において、研究費の不正経理に対する調査は、予備調査を部局が行い、その判断を経て「監査室が、当該部局と関係・協力して事実関係の調査を行う。」こととしているが、研究不正と同様な理由で「対応委員会」を設置し、予備的な調査を行った。

「対応委員会」は、人文科学、理工学及び医歯薬学分野の教員による学内委員及び外部専門家により構成し、客観性及び公正性の確保に努めた。なお、研究費不正使用に対する調査については、調査過程において監査機能を強化するため、対応委員会に事務職員を加えて調査委員会とし、調査を行ってきた。本報告書は、本学最高責任者の研究等に関わる不正等の疑義について、その投書内容に対し個々の事実関係について調査し、指摘されている研究活動における不正行為に関わる合理的根拠の有無及び研究費の不正使用等の事実の有無について判断を行い、その結果を報告書としてまとめたものである。

II. 投書等の送付日と宛先

- ・平成19年5月25日付け投書（匿名）
 - ※ 投書の宛先：①文部科学省、②報道関係者、③金属材料研究所長
- ・平成19年6月6日付け投書（匿名）
 - ※ 投書の宛先：①東北大学関係者（5月25日付けの①②の投書内容も同封）
- ・平成19年8月17日付け投書（匿名）
 - ※ 投書の宛先：①文部科学省、②報道関係者
③東北大学経営協議会委員、東北大学教育研究評議会評議員
(8月17日付けの①②の投書内容も同封)
- ・平成19年9月7日付け投書（匿名）
 - ※ 投書の宛先：①東北大学教育研究評議会評議員、②文部科学省（①の写し）
- ・平成19年9月7日付け投書（差出人が宛先名と同名のもの）
 - ※ 投書の宛先：①東北大学教育研究評議会評議員（内容は、匿名のものと同）
- ・平成19年11月2日付け投書（匿名）
 - ※ 投書の宛先：①東北大学教育研究評議会評議員
- ・平成19年11月12日及び14日付け投書（匿名：「東北大学 材料研究グループ」名）
 - 投書の宛先：①文部科学省事務次官
- ・平成19年11月28日付け投書（匿名：「東北大学 材料研究グループ」名）
 - ※ 投書の宛先：①報道関係者
- ・平成19年12月17日付け投書（匿名）
 - ※ 投書の宛先：①東北大学教育研究評議会評議員

III. 投書の内容（概要）

1. 研究活動関係（指摘内容は大別して「大きな試料の作製への疑義（略記（大）」「他者による再現性（略記（再）」「データの示し方及び信憑性（略記（信）」に分類することが出来るので、後の結論における取り纏めのためにそれぞれの指摘事項についてその分類を示す。）

※ 指摘投書：5月25日付け投書、8月17日付け投書、9月7日付け投書、11月2日及び14日付け投書、11月28日付け投書、12月17日付け投書

- ①. Thermal and Mechanical Properties of Ti-Ni-Cu-Sn Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization
By Tao Zhang and Akihisa Inoue: Mater. Trans., Vol. 39(1998), 1001-1006.

この論文は、Ti基で初めて直径3mmあるいは5mmのバルク（金属）ガラスが出来たとの報告。

- ① (再) 追試した複数の研究者間（井上氏の研究グループを含む）では、結果が再現できないとして内容に疑問がもたれている。
- ② (信) ガラス形成の可否確認には、通常X線回折パターン（XRD）が示されるが、本論文では急冷リボンのXRDは示されているが、なぜかバルクガラスのXRDは示されていない。
- ③ (信) 報告されているDSC曲線において3mmと5mmのサンプルの結果が殆ど同じである点も不可解との指摘もされている。

②. Fabrication of Bulk Glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Alloy of 30 mm in Diameter by a Suction Casting Method

By Akihisa Inoue and Tao Zhang : Mater. Trans., Vol.37(1996), 185-187.

本論文は、直径 30 mm サイズのバルク（金属）ガラスが出来たとの報告。

- ① （再） 追試した複数の研究者間では、微細な結晶が現れてこの結果は再現できないとの疑問がもたれている。
- ② （信） 本論文には、ガラス形成の可否確認に使われる X 線回折パターン(XRD)が示されているが、詳細にみると微細結晶の存在を暗示する兆候が認められる（オリジナルデータの確認が不可欠）。
- ③ （信） 微細結晶の存在を暗示する兆候をぼかすために、論文に提示する XRD パターンについては、測定のスキャンスピードの調整あるいは加工等が試みられたのではとの指摘もされている。

③. Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold

By Akihisa Inoue and Tao Zhang : Mater. Trans., Vol. 36(1995), 1184-1187.

本論文は、②の論文の前段階の結果と考えられるもので、直径 16 mm で、長さ 70 mm (7 cm) のサイズのバルク（金属）ガラスが出来たと報告。

- ① （信） 本論文では、ガラス形成の可否確認に使われる X 線回折パターン(XRD)が、直径方向と長さ断面方向（70 mm の中のどこか 1 ヶ所と思われる）について示されている。ただし、合金組成に依存するが、薄帯状のリボンサンプルでも、サンプルの場所による違いやサンプル製造ランごとの違いが認められるという金属ガラスの常識から、長さ 70 mm の長さ方向断面の複数の場所について、ガラス形成の可否確認を行うことが研究者の良識と思われるが、それは実行されていない。
- ② （信） ②の論文の場合と同様に、微細結晶の存在を暗示する兆候をぼかすために、測定のスキャンスピードの調整あるいは加工等が試みられたのではとの指摘もされている。

④. Preparation of 16mm Diameter Rod of Amorphous $Zr_{55}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Alloy

By A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto : Mater. Trans. JIM, Vol. 34(1993), 1234-1237.

本論文は、②及び③の論文の源に相当する研究結果と考えられるもので、組成が異なるが直径 10 mm 16 mm で、長さ 150 mm (15 cm) のサイズのバルク（金属）ガラスが出来たと報告し、更に大きなサイズのバルク（金属）ガラスができる可能性を予測している。

- ① （大・信） 本論文で示されている、ガラス形成の可否確認に使われる X 線回折パターン(XRD)は、②の論文の場合と同様に、詳細にみると微細結晶の存在を暗示する兆候が認められる。とくに直径 16 mm のサンプルの結果。
- ② （信） 本論文では 150 mm (15 cm) の長さ方向断面の X 線回折パターンが示されておらず、もちろん長さ方向断面の複数の場所について、ガラス形成の可否確認を行っていない。

- ◎ (大・信) 本論文の特徴は、Title や Abstract では直径 16 mm のバルク (金属) ガラスが出来たと報告しているが、本文では **the bulk alloys consist of an almost completely amorphous phase** という表現を使っている。
(②及び③の論文は、この④の論文の課題が解決したと解釈できる)
- ⑤ (大) 井上氏のグループでは、他の研究者が追従できないような大きなサイズのバルク金属ガラスのサンプルを数多く展示し宣伝している。しかし、これらの展示サンプルが間違いなくバルク金属ガラスと認定できるものであることを立証するような科学的基礎データの提示はされていない。
- ⑥ (対応外) 同時に、これら 4 つの論文でも、異常に高い自己引用率が容易に確認できる。
- ⑦ (再) (金研教授会が客員教授として招聘を決めた) 関係者が過去に来仙した際、同人に対して複数の研究者が再現性について説明を求めた事実、同人が複数の研究者の要請をしつづける形で実験した事実とその結果等が既にある。
- ⑧ (大・再) 指摘が幾つかの研究グループから独立にだされたにもかかわらず、本学トップはこの 10 年間全く説明していない。研究者責任が著しく欠如している。
・「井上が報告した $Zr_{55}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金については (井上らと同様な条件で実験)、直径 4mm 以下でのみアモルファスが確認できた → 直径 16mm サイズの大きなアモルファスはできない。」 (1996 年ドイツベルリングループ)
・「井上らが最高のガラス形成能を示すと報告した $Zr_{55}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金、同一冷却条件で実験した試料において、表面層 1mm 以下でのみアモルファスであることが認められた → 直径 16mm サイズの大きなアモルファスはできない。」 (1996 年フランスグループ)
(信) 通常、材料分野では、新しい材料が発見できた場合、その材料について機械的性質、電気的性質などの種々の特性を測定して報告する。
- ⑨ (信) 最近では自らが執筆者となっている総説等で引用しない不可解な事実が認められる。

2. 研究費等関係

※ 指摘投書： 5月25日付け投書、6月6日付け投書、8月17日付け投書
9月7日付け投書

- ① 誇大宣伝をエスカレートさせて、さらなる公的予算 (税金) の獲得と、無駄使いの画策に取り組んでいる。
- ② 特定業者との癒着。
- ③ 公的予算で購入した装置を会計検査期間中のみ学内に移動させる工作等。
- ④ RIMCOF や大阪センター設置・運営に関わる不適切・不明朗事項。
- ⑤ 自らが社長のベンチャー企業が支援する、通称 RIMCOF プログラムも極めて不透明。ベンチャー企業は癒着企業 M 社内であり、別の癒着企業 S 社の社員が、ここ何年も継続して金研の客員教授を占める現状等も不可解。

※ 指摘投書： 5月25日付け投書、8月17日付け投書、9月7日付け投書

- ⑥ 150億円を越える国家予算を使っても、バルク金属ガラスの実用化実績はゼロ。
- ⑦ 他人のアイデアの搾取やアイデアを出し抜く形での特許申請。
(代表例は、法的手段に訴えると言われて申請を取り下げた産総研との悶着)
- ⑧ 大阪センター設置に際し、大阪府がホームページで金研の開発事例として紹介する「関西空港の屋根、金属バット」等は確認できない。
(研究成果の誇大宣伝の繰り返し)

3. その他関係

※ 指摘投書： 5月25日付け投書、8月17日付け投書、9月7日付け投書
11月14日付け投書、11月28日付け投書

- ① 世界トップレベル研究拠点プログラム等も、一部の関係者・支援者を軸に案を調整し、自らの関係者の膨張施策を目指している。
- ② 教員が不正な経理処理をした事実を確認しても、公表せずに学内処理してしまう体質が認められる。
- ③ 学内に中立的な調査委員会等の設置情報は皆無。唯一（とても適正措置とは思えないが）関係部局が調査内容に関係する一人を客員教授として招聘したとの情報。
- ④ 東北大学の研究不正防止関連事項の整備は、関係者の人権等が適切に保護され公正な調査・結果公表が保証される整備内容とは思えない。
- ⑤ 部局の責任者等が、すでに調査らしき行動をしたり、なぜか関係者の一人を客員教授として招聘することを教授会決定したり、ごく最近では驚いたことにメールを使用して内部調査的な活動が行われる等、不適切と思われる兆候が認められる。
- ⑥ 本学内にも、金属ガラスの構造と物性に関する世界的権威がおられます。前述の保護条件を整備した環境下における調査で、これらの専門家の意見も伺うことが重要。
- ⑦ 「最初から問題なし」の結論で対応しようとしている調査委員会。
- ⑧ 東北大学執行部から、部局長連絡会議、教育研究評議会等においても、大学の対応等に関する一切の説明がないので、学内構成員に実情は全く不明。

IV. 対応・調査の概要

1. 対応委員会及び調査委員会の設置の趣旨及び経緯

対応委員会は、研究活動及び研究費に関する告発内容に対し個々の事実関係について予備的な調査を行うことを目的として研究担当理事の下に設置し、対応してきた。研究費に関しては調査過程において聴き取り調査等の必要が生じたため、対応委員会から調査委員会に移行した。

2. 対応委員会及び調査委員会の開催

対応委員会は次により開催した。また、調査委員会の開催は対応委員会との合同開催を基本とした。

開催年月日：平成19年6月5日から平成19年12月22日まで 計14回開催
(うち後半8回は合同委員会)

3. 対応・調査の手順

調査（予備的調査を含む）においては、指摘を受けた項目について、実態の有無を論文の精査と、関係者からのヒアリングを中心に実施した。

- ・客観的事実や公表論文、指摘されている試料そのものとは異なるが、その後の研究において同様な組成で作製された試料の存在及びその公開性（関連研究者への試料の提供）等の精査
- ・聴き取り調査及びマスコミ等からの取材申し込みに対する対象者の回答とその根拠等の調査
- ・対応委員会としてのヒアリング対象：総長、教員 1 名
- ・調査委員会としてのヒアリング対象：教員 1 名、事務職員 1 名、技術職員 1 名

4. 各委員会での内部的取り決め事項

- ・本学ガイドラインに準拠して予備的調査並びに調査を進めること
- ・委員会構成委員の守秘義務
- ・告発者・被告発者を含む関係者の権利・利益を最大限保護すること
- ・調査（予備的調査を含む）にあたっては、先入観を持たず実施すること
- ・委員会は、事実関係の有無に基づき、申し立てられている疑義の合理的な根拠について判断すること。特に対応委員会については判断結果に基づいて調査委員会として本調査を開始すべきかどうかを判断すること。

5. 調査の前提

顕名による告発もしくは相談であれば、本学ガイドラインにおいて、「告発者は、本学が行う調査に協力を要請される」とし、また、「相談した者は、通報窓口の行う相談内容の確認・精査に必要な情報を提供するなど協力をしなければならない」としていることから、相談者の協力を得て確認・精査に必要な情報を得ることが可能であるが、本件は匿名による疑義の指摘のため、調査（予備的調査を含む）において使用した資料及びヒアリングの内容等について、対象者間の発言の矛盾の有無や必要な資料との整合性（資料間の整合性を含む）について、可能な限り調査・検討を実施したものである。

6. 調査報告書の外部学識経験者によるレビューと客観性確保

本対応委員会においては客観性を確保するために外部委員 1 名を構成委員に加えているが、本報告書を取りまとめた段階で、本予備調査の内容並びに手順についてその客観性の妥当性を検証するために外部学識経験者 2 名にレビューをお願いした。1 名はより専門的な視点から、もう 1 名は調査手法、手順等の視点からのレビューである。

V. 調査結果（予備的調査を含む）

1. 研究活動関係

論文等に関わるバルク金属ガラスの作製の再現性について

相談の多くは、バルク金属ガラスの作製の成否及び再現性に関わるものであり指摘事項の個別の疑義の内容についての予備的調査結果及び判断は資料 5 「1. 投書内容の「研究活動関係」に係る論点整理及び結果」に示した通りである。これらの予備的調査に基づき本件に関わる研究活動関係について整理し、述べる。

多くの指摘は、下記の **3** つに分類することが出来る。

- ①大きな寸法の金属ガラスの作製に関わる疑義
- ②他者による再現性の問題
- ③根拠としてのデータの示し方及び信憑性

に関わる事として纏めることができる。

(1) “①大きな寸法の金属ガラスの作製に関わる疑義”及び“②他者による再現性の問題”について

バルク金属ガラスに関わる学問分野は、従来の急冷法による限界であった寸法（急冷条件を得るための寸法の制限により大きなサイズの非晶質材料の創製が困難であった。）を材料組成及び製造法等の開発により飛躍的に拡大することが可能であることを井上らが示したことをきっかけに世界的な競争が始まった領域である。これらの材料は、その卓越した特性により次世代の多様な機能性あるいは構造体への適用が可能な物質・材料として期待されている。そのため、多くの研究者が多様な成分の物質・材料について大きなサイズの金属ガラスの作製にしのぎを削っている現状にあり、学術的には合金のガラス形成能が直径として **Ti** 系では **5** ミリ、**Zr** 系では **30** ミリが本当に作製可能か否かが大きな問題としてとらえられている。このことは、作製プロセスなどの人為的な要因が入らない材料固有の本質であると一般に捉えられ本分野の研究領域では最も重要視されてきた。このような背景をもとに、特に国際的な競争環境においては、次世代の産業等にも関わる重要な物質・材料戦略として日本及び中国、さらには欧米を中心に集中的な研究投資が行われてきており、激しい国際競争が行われている分野である。

一般に物質・材料の創製においては極めて多様な因子が関与し、熔融状態における組成の揺らぎは本質的に避けがたいものであることに加え、その製造過程に関与すると考えられる全ての関与因子を制御下におくことは現状では不可能であることは衆目の一致するところである。

バルク金属ガラスは、その適正な成分組成範囲と作製法の開発により、従来よりも緩やかな冷却条件下でも非晶質状態を実現でき、従来よりも大きな金属ガラスとして作製されることにより、バルク金属ガラスと称されている。井上らは、その魁となる研究成果を論文等において公表してきたものである。その後、多くの研究者によりバルク金属ガラスに関する多くの研究が推進され、多数の論文として、あるいは国際研究集会などにより発表されてきた。

本対応委員会は、**1990** 年以降のこのようなバルク金属ガラス研究の大きな流れが厳然と存在し、多くの研究者により多様なバルク金属ガラスが作製され、公表されてきた事実・現状を基本として予備調査を行った。

①及び②の問題は、バルク金属ガラスは作製出来ることを前提に、研究者間によりそのようなバルク金属ガラスの作製可能寸法の大小の問題に関する疑義である。すなわち当該論文で示されているものと同様な組成のものについて他の研究者が試みた場合にそのような大きな寸法の再現性が実現できないことに基づく疑義である。これらの他の研究者による研究成果は、バルク金属ガラスそのものの作製についての再現性は確認されていることを支持するものと判断できる。従って作製可能寸法に対する疑義が主な点と考えられる。一般に、新物質や新材料創製に関する競争と産業化への国際競争の激化を背景に、創製に関わる製造法の詳細やノウハウについては開示されない場合が少なからず生じ、また先に述べたように「ものづくり」の分野、特に物質・材料創製分野においては必ずしも関与因子の完全な把握が研究者自身によってもなされていないことも多く、試行錯誤的な手法開発も相俟って、研究者間での再現性に自ずと相違が生じて来る場合がある。また当該研究者においても、主要制御因子の把握が不十分な場合には、その再現性が確率的にならざるを得ない場合もある。井上らの研究グループは、高ガラス形成能を有する新合金を世界に先駆けて発見し、その高ガラス形成能を利用してバルク材を作製し、バルク金属ガラスのさまざまな特性を解明してきており、これらの新ガラス合金の発見及びそれらの材料作製技術は学術・技術の高度な専門性・先端性と多くのノウハウの総結集の結果として生み出されてきているものと判断できる。同様な状況は最先端分野では常に起こり得るものと思われる。特に本件については、関連研究者により試料の請求があった場

合には、表に示すようにこれまで多様な物質・材料について試料を提供してきており他の研究者の多様な試験・計測に供されてきている事実を確認している。このことは物質創製そのものへの疑義や、再現性への疑義にこれまでも応える環境を提供してきたと判断される。

このように物質・材料創製については素材の純度、成分比率、溶融炉材、プロセス、急冷法並びに手順、温度管理、湿度管理、時間管理等々多様な因子の影響が結果に大きな相違をもたらす場合も少なくなく、研究者間における再現性に課題が生じ得ることは容易に想定される。また最先端分野では、創製された物質・材料に対する定義も研究者間で異なることが生じえること、すなわち空間的に非晶質であることの定義をどのようにするかは研究者によって異なり、研究者の定義に依存することが生じえる。特にこの分野の研究の黎明期である 1990 年代前半においては、アモルファス合金開発を取り巻く状況についても理解しておくことも重要である。すなわち、当時は、たとえば特許申請などにおいてはある程度の結晶を含むものを含めてアモルファス合金として扱われていたことなども定義が必ずしも定まっていなかったことを示している。また、定義は同時に計測手法にも強く依存し、先端計測技術の発展により、計測される精度の向上などとも相俟って定義自身も変化していくことは極めて自然なことであり、学術研究の領域では常に起こり得ることであると判断される。このような研究者による定義の違いは、学会等における研究者コミュニティによる議論を通して初めて大きなコンセンサスに導かれるものと考えられる。

疑義が呈されている 4 件の論文に関わる再現性については、再現性の定義を踏まえて以下のように判断した。すなわち、論文に示されている試料そのものの再現性については、制御因子の不確定性より再現は確率的なものにならざるを得ないと判断されるが、現実には試料が現存していないこと及び当時の素材、作製装置並びに担当者が既にいらないことなどの制約より再現試験の実施は困難と判断せざるを得ない。

一方、同組成の物質の継続研究過程における再現性については、同様な組成のものについては継続研究において最新の素材、手法、装置等により、より大きなバルク金属ガラスとして創製されており原理的に再現できることは検証されている。一般に物質・材料の研究分野において常に最先端を切り拓いている研究領域では、物質・材料の理想状態に対する定義と現実に存在する物質・材料との間には上記のような問題が生じやすいことは否めない。特に、試料調整プロセスが高度化した特殊な装置であったり、評価・計測方法の精度が分解能限界であったりする場合には、研究者間での再現性等に相違が生じやすい場合がある。疑義が呈せられている Zr 系バルク金属ガラスの再現性に関わる最新の公表論文 (**Materials Transaction, Vol. 48, No. 12(2007), JIM**) を資料として添付する。同論文においては直径 30mm の Zr 系バルク金属ガラスの作製が報告されており、製造手法の改善により、より非晶質性の高いものが作製されている。

指摘されている 4 件の論文においては、その論文内容、研究手法、表現法について当該論文の発行者及び査読者が論文として適切と判断したものであるが、当対応委員会においても当該論文について査読者の立場で評価した結果、従来の審査基準を大幅に緩和して採択されたものとは判断し得ない。またいくつかの点で指摘されている根拠データの示し方についても、紙面の制約上、全ての論文が必ずしも全ての根拠を示しているとは限らず、その程度は論文の査読者によって妥当性が審査されているものであると判断され、4 件の論文に対しての根拠データの示し方に対する疑義の指摘は捏造・改ざん、盗用として定義される研究不正に該当するものではないと判断する。

従って、今回投書等で提起されている疑義については、当該論文が掲載された学術誌等に正當かつ合理的な根拠を示して投稿し、当該学術誌上あるいは研究者コミュニティにおいて議論

されるべきものであり、学会等がそのような機会を提供する役割を持つものである。そのような道が唯一当該分野の効率的かつ健全な発展に大きな役割を果たすものとする。

(2) “③根拠としてのデータの示し方及び信憑性”について

当該論文において指摘されている研究不正（捏造、改ざん）に関わるDSC曲線については、その曲線を詳細に見比べた場合、極めて類似した曲線ではあるが詳細においては同一ではなく、異なる曲線であると判断する。また一部の論文においてデータの示し方が不十分との指摘については、その部分は当該論文の主題ではなく、速報的に結果を示したことによるものと判断され、また一部結晶が見られることは、論文（1993）中においても組織写真を示して結晶の存在を認めており、指摘されるような研究不正に該当するものは無いと判断する。その後の論文（1995、1996、1998）における指摘事項は先に述べた先端的研究分野における研究者の定義に関わることであり、特に研究不正である意図的な捏造、改ざんに該当するものではないと判断する。

最近では計測技術の高度化による微小領域の計測が可能となり、ナノサイズの結晶の存在が確認される場合もあり、その場合にはナノ結晶分散バルク金属ガラスと呼ばれるようになってきているものもある。また、計測領域の網羅性については、大きな寸法のものでも合金組成が金属ガラスとなり得ることを示す科学的（基礎的）な視点の論文においては、網羅性は特に大きな問題とはならないと判断される。一方、大きな寸法の金属ガラスを製品として利用する場合には製品としての品質管理の問題として製造法が重要となると判断されるが、指摘されている論文を含めて多くの論文においては、より大きなサイズの金属ガラスの製造可能性を拡大できる高ガラス形成能を有する合金組成の発見に関する研究論文が主であり、研究不正に該当するものではないと判断する。

(3) 研究活動関係に係る総論

以上の事より、研究不正に関わる疑義についての投書内容について今後の対応を定めるために行った予備的調査の結果、本対応委員会としては本学ガイドラインにおいて規定している研究不正、すなわち意図的な「捏造」、「改ざん」、「盗用」に該当すると判断するに足る相当の科学的合理的理由は見出されず、本調査を行うに足る相当の理由は無いと判断する。

2. 研究費等関係

(1) 企業との関係

投書によれば、「特定業者との癒着」や「自らが社長のベンチャー企業」のことが指摘されていることから、この点について調査を行った。

特定業者との癒着については、帳簿等を基に過去5年間における取引状況を調査した結果、特定の業者に偏った取引はなく、かつ寄付金の受け入れ状況についても同様に調査したが、取引業者との関連性は見られなかった。さらに、利益相反に関しても問題は見受けられず、特定業者との癒着はないと判断する。また、自らが社長をしているベンチャー企業はなく、ベンチャー企業と癒着企業との関連も指摘されているが、指摘されている企業そのものの存在が確認できない。

なお、「癒着企業S社」は特定できなかったものの、客員教授の現状についても指摘されていることから、客員教授の任用手続きについて調査した結果、研究所内の所定の手続きを経て教授会で承認されており、その手続きに瑕疵はなかった。

(2) 研究費の獲得と執行・経理

- ① 過去5年間（H14～18年度）における研究費の獲得状況は、国家予算（運営費交付金、補助金等）、受託研究費及び寄付金等の累計で約23億円であり、指摘されているような150億円を超える国家予算を獲得した事実は認められなかった。また、「バルク金属ガラスの実用化実績はゼロ」と指摘されているが、日本経済新聞（H18.6.6付）において、「金属ガラスの歯車使う微小モーター量産へ」として、並びに日刊工業新聞（H18.6.7付）において、「金属ガラス製ギアドモーターなどメーカーと量産体制」として報道されていることから、関係企業に確認したところ既に製品化されていた。さらには「革新的金属材料「金属ガラス」を用いた産業用小型・高性能デバイスの開発」の功績として内閣総理大臣賞を受賞していることから実績は認められる。
- ② 「誇大宣伝をエスカレートさせて、(中略)さらなる公的予算(税金)の獲得と、無駄使いの画策」と指摘されていることから、概算要求書等の記載内容を確認したが、指摘されるような誇大宣伝の事実はなかった。また、過去に獲得した公的予算の用途について帳簿等を調査したところ獲得した予算は適正に使用されていたこと、さらに前述したとおり実用化の実績も認めることができることから、獲得した予算は適正に使用されていると判断する。
- ③ 購入した装置等の管理については、国立大学法人東北大学会計規程及び物品管理事務取扱細則等に基づき適切に管理され、またヒアリングを実施した結果からも、指摘されている「会計検査期間中のみ学内に移動させる工作等」の事実は無かったと判断する。

(3) 特許申請

当事者間で解決済みの問題であり、委員会としては対応しない。

(4) 大阪センター設置・運営及び(財)次世代金属・複合材料研究開発協会(RIMCOF)

大阪センターの設置については、平成18年度の概算要求で革新的産業基盤材料創製型ナノ金属材料研究拠点形成事業「東北大学金属材料研究所附属研究施設大阪センターの設置」として認められた。大阪センターについては、研究所内の教授等の委員をもって組織する運営委員会を設置し、その運営に関し審議していることから、適切に運営されていると判断する。

また、本学とRIMCOFとの間で共同研究契約を締結し、同研究を実施するため研究所内に研究スペースを供しており、契約手続は適正に行われている。

なお、大阪センターの設置に際し「研究成果の誇大宣伝」と指摘されていることについては、大阪府知事の発言に関することであり、本学として回答する立場にない。

3. その他関係

(1) 被告発者自らの膨張施策

拠点を構成する研究者については、本プログラムの公募要領に示す、「国際的影響力(知名度)」、「大型の競争的資金の獲得状況」、「論文被引用数」等の客観的な指標に基づき構成されており、指摘された膨張施策はなかったと判断する。

(2) 対応委員会及び調査委員会の対応

本学ガイドラインは、文部科学省のガイドラインを踏まえて作成したものであり、関係者の人権等が適切に保護され公正な調査・結果公表が保証された内容になっている。なお、本対応

委員会及び調査委員会においても当該方針を遵守し、調査（予備的調査を含む）を実施してきた。（投書にあった調査のため客員教授を招聘した事実はない。）

また、対応委員会を設置した場合は、告発者に通知することとしているが、本件においては匿名での投書であったため、対応委員会の設置について告発者に通知することができなかった。

併せて、調査の結果、不正が行われたとの認定があった場合は、本学ガイドラインに基づき、不正行為に関与した者の氏名・所属、不正行為の内容、公表時までに行った措置の内容に加え、調査委員の氏名・所属、調査の方法・手順等を公表することとしているが、調査（予備的調査を含む）期間中は情報が漏洩しないように秘密保持を徹底してきた。

VI. 結論（まとめ）

上記研究不正及び研究費不正使用等に関する疑義の内容について本委員会（対応委員会及び調査委員会）で調査（予備的調査を含む）した結果、以下のような結論に達した。

1. 研究不正

対応委員会として上記の過程を経て提起されている疑義について予備的調査を行った結果、合理的根拠は無く、本調査を開始する必要は無いと判断した。

2. 研究費不正使用等

調査委員会として上記の過程を経て提起されている疑義について調査を行った結果、研究費不正使用にあたる事実は無かったと判断した。

以上のことから、指摘されている研究不正及び研究費不正使用等に関する疑義については、事実関係及び合理的な根拠のいずれも無かったと判断した。

また報告書について、2名の外部学識経験者により内容、手法、手順についてレビュー頂き、客観性について判断をいただいた。それぞれのレビュー結果を資料7に示すが適切な判断、手法、手順であり、公正であったと判定されている。

なお、本研究不正に関わる指摘内容の多くは、**1993年**、**1995年**、**1996年**及び**1998年**に発表された論文に関するものが多く、なぜこのように長い年月を経た現時点で相談投書により問題提起がなされてきているかについては疑問を呈さざるを得ない。すなわち科学技術の進歩は目覚しく、特にバルク金属ガラスの研究分野では激しい研究競争が行われており、高ガラス形成能を有する合金組成の発見にしのぎを削っている領域であり、その高い形成能を最大限引き出すための製造方法ひとつをとっても当時の手法は既に他の方法によって取って代わられるなど、より進んだ手法へ発展してきており、当事者に対して当時の手法で再現性を求めることは不可能であるが、最新の手法での再現性は確保されていることをもって合金組成の有するバルク金属ガラス作製能を確認することが出来る。関連研究は、新たな手法により作製された試料や、新たな論文として発表されてきている。

本ガイドラインに従えば、「悪意」（被告発者を陥れるため、あるいは被告発者が行う研究を妨害するためなど、もっぱら被告発者に何らかの損害を与えることや被告発者が所属する機関・組織等に不利益を与えることを目的とする意思）に基づく告発は決して許されない。悪意に基づく告発であったことが判明した場合には、告発者の氏名の公表や懲戒処分、刑事告発を行うことがありうるとされている。

本対応委員会は、本件のこれまでの経緯等を踏まえ、また常軌を逸した投書の執拗さ、投書配布範囲、指摘事項の内容の非合理性、投書の郵送における偽名の使用などに鑑み、本件が純粋に学術の健全な発展という思いからの訴えとはかけ離れた経緯を経てきていると考えざるを得ない。

また、匿名によってマスコミを含む非専門家へ告発することは、学術の発展にとって適切な行為とは考えられない。

本対応委員会としては、匿名であることにより調査（予備的調査を含む）に大きな困難があり、事実確認等に多大な時間を取るようになったが、告発者について特定することは一切避けてきた。従って、本件が悪意に基づく行為である可能性が高いと判断せざるを得ない状況であるが、本学ガイドラインに依れば、その認定には告発者の反論の機会を十分に与えた適正な調査（予備的調査を含む）の結果を踏まえて慎重に行われなければならないとされている。

本件について、本学ガイドラインに準拠して考えれば対応委員会として判断すべき事項としては、今回のこのような投書等による疑義の提起が「悪意に基づく」ものであるかどうかという点であるが、告発者が同定できない現状では、本件が悪意に基づく行為である可能性が高いと判断せざるを得ない状況であると述べるにとどめる。

VII. 資料等

1. 研究活動における不正行為への対応ガイドライン

2. 研究不正の防止に係る体制整備について

3. 論文

①Thermal and Mechanical Properties of Ti-Ni-Cu-Sn Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization

By Tao Zhang and Akihisa Inoue : Mater. Trans., Vol.39(1998), 1001-1006.

②Fabrication of Bulk Glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Alloy of 30 mm in Diameter by a Suction Casting Method

By Akihisa Inoue and Tao Zhang : Mater. Trans., Vol.37(1996), 185-187.

③Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold

By Akihisa Inoue and Tao Zhang : Mater. Trans., Vol.36(1995), 1184-1187.

④Preparation of 16mm Diameter Rod of Amorphous $Zr_{55}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Alloy

By A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto : Mater. Trans. JIM, Vol. 34(1993), 1234-1237.

⑤Production of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ Glassy Alloy Rod of 30mm in Diameter by a Cap-Cast Technique

By Yoshihiko Yokoyama, Enrico Mund, Akihisa Inoue and Ludwig Schultz : Mater. Trans. Vol. 48(2007), 3190-3192.

4. 論点整理表

1. 投書内容の「研究活動関係」に係る論点整理及び結果

2. 投書内容の「研究費等関係」に係る論点整理及び結果

3. 投書内容の「その他関係」に係る論点整理及び結果

5. 試料の供給先

6. 外部学識経験者によるレビュー結果

資料 1

研究活動における不正行為への対応ガイドライン

平成19年3月1日
研究推進審議会研究倫理専門委員会

目次

- 1 ガイドラインの目的
- 2 不正行為対応に関する体制
- 3 対象とする不正行為
- 4 告発等の受付
- 5 告発等に係る事案の調査を行う機関
- 6 告発等に対する調査体制・方法
- 7 告発者・被告発者に対する措置

1 ガイドラインの目的

このガイドラインは、国立大学法人東北大学（以下「本学」という。）構成員に対し、研究活動における不正行為に関する相談、告発、調査手続き等のガイドラインを示し、広くこれらの手続きについて周知することを目的とする。

本学は研究者の自覚と責任に基づいて不正行為の防止に努めるとともに、発生した不正行為に対しては、このガイドラインに則して速やかに厳正かつ公正な対処を図るものとする。

2 不正行為対応に関する体制

研究活動における不正行為に関する告発等の受付から調査に至る体制については、研究担当理事をその責任者とし、以下に定める手続きにより組織的に対応する。

3 対象とする不正行為

本ガイドラインの対象とする不正行為は、発表された研究成果の中に示されたデータや調査結果等の捏造と改ざん、及び盗用である。ただし、意図しない誤謬や実証困難な仮説など、故意によるものではないことが根拠をもって明らかにされたものは不正行為には当たらない。

（1）捏造

存在しないデータ、研究結果等を作成すること。

（2）改ざん

研究資料・機器・過程を変更する操作を行い、データ、研究活動によって得られた結果等を真正でないものに加工すること。

（3）盗用

他の研究者のアイデア、分析・解析方法、データ、研究結果、論文又は用語を、当該研究者の了解もしくは適切な表示なく流用すること。

4 告発等の受付

(1) 告発等の受付窓口

研究活動の不正行為に関する告発等を受付ける窓口（以下「通報窓口」という。）は、不正行為に関する全学通報窓口及び不正行為に関する部局通報窓口である。これらの通報窓口の場所、連絡先は別表のとおりとする。

本学に所属する研究者による研究活動の不正行為を発見したり不正行為が存在するという強い疑惑を抱いた者は、 に定めた通報窓口にご相談あるいは告発する。相談は書面、電話、FAX、電子メール、面談等により、匿名によっても、行うことができるが、告発については不正とする科学的合理的理由が示されている証拠を添えて書面により行う。なお、相談及び告発は、本学構成員に限らず行うことができる。

告発等の受付や調査・事実確認（以下単に「調査」という。）においては、調査担当者は、自らが関与する事案に関与してはならない。通報窓口は、部局長及び研究担当理事と協力して、告発者（相談者を含む）の主張内容に沿い、告発等の対象となった不正行為に関与する者が調査手続きに関与しないように取り計らう。

(2) 告発等の取扱い

告発は、顕名により行われ、不正行為を行ったとする研究者・グループ、不正行為の態様等、事案の内容が明示され、かつ不正とする科学的合理的理由が示されているもののみを受付ける。また告発者は本学が行う調査に協力を要請される。

5の定めにより本学が調査を行うべき機関に該当しないときは、調査機関に該当する研究機関等に当該告発を回付する。本学が調査を行うべき機関に該当する告発が、他の研究機関から本学に回付された場合には、本学に告発があったものとして当該告発を取り扱う。本学に加え、他にも調査を行う研究機関等が想定される場合は、該当する機関に当該告発について通知する。

告発の意思を明示しない相談については、通報窓口は、部局長と協力して、その内容に応じ、告発に準じてその内容を確認・精査し、相当の理由があると認められた場合は、相談者に対して告発の意思があるか否か確認するものとする。また、告発の意思表示がなされない場合にも、部局長の判断で当該事案の調査を開始することができる。この際、相談した者は、通報窓口の行う相談内容の確認・精査に必要な情報を提供するなど協力をしなければならない。

通報窓口は告発者に受付けたことを通知する。

報道や学会等の研究者コミュニティにより不正行為の疑いが指摘された場合は、指摘の内容に応じ、部局長の判断で当該事案の調査を開始することができる。

不正行為が行われようとしている、あるいは不正行為を求められているという告発・相談については、部局長は、その内容を確認・精査し、相当の理由があると認められたときは、被告発者に警告を行う。ただし、被告発者が本学に所属しないときは、告発・相談を被告発者の所属する機関に回付することができる。本学に所属しない被告発者に本学が警告を行った場合には、被告発者の所属する機関に警告の内容等について通知する。

(3) 告発者・被告発者の取扱い

告発を受付ける場合、告発状が窓口の担当職員以外は見聞できないようにするなど、告発内容や告発者（相談者を含む。以下、(3)において同じ。）の秘密を守るため適切な方法を講じなければならない。

通報窓口に寄せられた告発の告発者、被告発者、告発内容及び調査内容について、調査結果の公表まで、告発者及び被告発者の意に反して調査関係者以外に漏洩しないよう、関係者は秘密保持を徹底しなければならない。

研究担当理事は、調査事案が漏洩した場合、告発者及び被告発者の了解を得て、調査中にかかわらず調査事案について公に説明することができる。ただし、告発者又は被告発者の責により漏洩した場合は、本人の了解は不要とする。

悪意（被告発者を陥れるため、あるいは被告発者が行う研究を妨害するためなど、専ら被告発者に何らかの損害を与えることや被告発者が所属する機関・組織等に不利益を与えることを目的とする意思。以下同じ。）に基づく告発は決して許されない。ただし不正行為がないと判断された場合でも、当然のことながら、それだけでは告発が悪意に基づくものとはいえない。悪意に基づく告発の認定は、告発者に反論の機会を十分に与えた適正な調査の結果、慎重に行われなければならない。とりわけ学生による誤解に基づく告発は、原則として悪意に基づく告発とは認定されない。悪意に基づく告発であったことが判明した場合は、告発者の氏名の公表や懲戒処分、刑事告発を行うことがありうる。

適正な調査の結果、悪意に基づく告発であることが判明しない限り、単に告発したことを理由に告発者に対し、解雇や配置転換、懲戒処分、降格、減給等を行ってはならない。

相当な理由なしに、単に告発がなされたことのみをもって、被告発者の研究活動を全面的に禁止してはならない。また、同様に解雇や配置転換、懲戒処分、降格、減給等を行ってはならない。

5 告発等に係る事案の調査を行う機関

(1) 本学に所属する（どの研究機関にも所属していないが専ら本学の施設・設備を使用して研究する場合を含む。以下同じ。）研究者に係る研究活動の不正行為の告発があった場合、原則として、本学が告発された事案の調査を行う。

(2) 被告発者が本学以外の研究機関にも所属する場合、原則として被告発者が告発された事案に係る研究を主に行っていた研究機関を中心に、所属する複数の機関が合同で調査を行うものとする。ただし、中心となる機関や調査に参加する機関については、関係機関間において、事案の内容等を考慮して別の定めをすることがありうる。

(3) 被告発者が所属する本学と異なる研究機関で行った研究に係る告発があった場合、本学と研究が行われた研究機関とが合同で、告発された事案の調査を行う。

(4) 被告発者が、告発された事案に係る研究を行っていた際に所属していた本学を既に離職している場合、

現に所属する研究機関が、本学と合同で、告発された事案の調査を行う。被告発者が本学を離職後、どの研究機関にも所属していないときは、本学が、告発された事案の調査を行う。

(5) 上記(1)から(4)によって、本学が告発された事案の調査を行うこととなった場合は、被告発者が本学に現に所属しているかどうか拘らず、誠実に調査を行う。

(6) 資金配分機関が本学の同意を得て調査を行う場合であって、本学が当該資金配分機関から協力を求められたときは、当該調査に誠実に協力する。

(7) 他の研究機関や学協会等の研究者コミュニティに、調査を委託することもしくは調査を実施する上で協力を求めることができる。

6 告発等に対する調査体制・方法

(1) 予備調査

本学が調査を行う事案については、部局長が、告発を受付けた後速やかに、告発された行為が行われた可能性、告発の際示された科学的合理的理由の論理性、告発された研究の公表から告発までの期間が、生データ、実験・観察ノート、実験試料・試薬など研究成果の事後の検証を可能とするものについての各研究分野の特性に応じた合理的な保存期間を超えるか否かなど告発内容の合理性、調査可能性等について予備調査を行う。部局長が予備調査を行う際は、開始時点で研究担当理事に報告し、研究担当理事の監督の下に予備調査を行う。

部局長は、しかるべき調査能力を有する者による予備調査委員会を設置する。

告発等がなされる前に取り下げられた論文等に対する告発等に係る予備調査を行う場合は、取り下げに至った経緯・事情を含め、不正行為の問題として調査すべきものか否か調査し、判断する。

部局長は、予備調査の結果を研究担当理事に報告する。研究担当理事は告発を受け付けた後、30日以内に本調査を行うか否かを決定しなければならない。但し、被告発者が海外出張中や病気療養など正当な理由で本学不在の場合等、やむを得ない場合はこの限りではない。本調査を行う場合、決定後概ね30日以内に本調査が開始される。なお、告発の受付日は、告発の内容を記載した書面に添えて不正とする科学的合理的理由が示されている証拠が通報窓口へ提出され、受理された日とする。

研究担当理事は、本調査を行わないことを決定した場合、その旨を理由とともに告発者に通知する。この場合、部局長は予備調査に係る資料等を保存し、資金配分機関や告発者の求めに応じ開示する。

(2) 本調査

通知・報告

ア) 研究担当理事は、本調査を行うことを決定した場合、告発者及び被告発者に対し、本調査を行うことを通知し、調査への協力を求める。告発された事案の調査に当たっては、告発者が了承したときを除き、調査関係者以外の者や被告発者に告発者が特定されないよう周到に配慮する。

イ) 総長は、当該事案に係る研究に配分された競争的資金がある場合には、その資金配分機関に本調査を行う旨通知する。本調査の結果、不正行為ではないと判明する可能性が相当程度ある場合は、被告発者の研究に支障がないように、当該資金配分機関にしかるべく配慮を求める。

調査体制

ア) 本調査に当たっては、当該研究分野の研究者であって本学に属さない者を含む調査委員会を設置する。この調査委員は告発者及び被告発者と直接の利害関係（例えば、不正行為を指摘された研究が論文のとおり成果を得ることにより特許や技術移転等に利害があるなど）を有しない者でなければならない。

イ) 研究担当理事は、調査委員会を設置したときは、調査委員の氏名や所属を告発者及び被告発者に通知する。これに対し、告発者及び被告発者は、2週間以内に異議申立てをすることができる。異議申立てがあった場合、研究担当理事は内容を審査し、その内容が妥当であると判断したときは、当該異議申立てに係る委員を交代させるとともに、その旨を告発者及び被告発者に通知する。

ウ) 調査委員会は、研究担当理事の直轄組織であり、全学の機関として運営される。予備調査を行った部局長は、調査委員会の要請に応じて、随時協力する。

調査方法・権限

ア) 本調査は、指摘された当該研究に係る論文や実験・観察ノート、生データ等の各種資料の精査や、関係者のヒアリング、再実験の要請などにより行われる。この際、被告発者の弁明の聴取が行われなければならない。

イ) 被告発者が調査委員会から再実験などにより再現性を示すことを求められた場合、あるいは自らの意思によりそれを申し出た場合は、それに要する期間及び機会（機器、経費等を含む。）が保障されなければならない。ただし、被告発者により同じ内容の申し出が繰り返して行われた場合において、それが当該事案の引き延ばしや認定の先送りを主な目的とすると、調査委員会が判断するときは、当該申し出を認めないことができる。

ウ) 上記ア)、イ)に関する調査委員会は、関係者に事情を聴取するもしくは各種資料の提出を求める等の調査権限を持つ。この調査権限に基づく調査委員会の調査に対し、告発者及び被告発者などの関係者は誠実に協力するものとする。

調査の対象となる研究

調査の対象には、告発等に係る研究のほか、調査委員会の判断により調査に関連した被告発者の他の研究をも含めることができる。

証拠の保全措置

関係部局は、本調査に当たって、告発等に係る研究に関して、証拠となるような資料等を保全する措置をとる。告発等に係る研究が行われた研究機関が本学でないときは、研究担当理事は、当該研究機関に対し、告発等に係る研究に関して、証拠となるような資料等を保全する措置をとるよう要請する。これらの措置に影響しない範囲内であれば、被告発者の研究活動を制限しない。

調査の中間報告

総長は、告発等に係る研究に対する資金を配分した機関が求めるときは、調査の終了前であっても、調査

の中間報告を当該資金配分機関に提出する。

調査における研究または技術上の情報の保護

調査に当たっては、調査対象における公表前のデータ、論文等の研究または技術上秘密とすべき情報が、調査の遂行上必要な範囲外に漏洩することのないよう十分配慮する。

(3) 認定

認定

ア) 調査委員会は本調査の開始後、概ね150日以内に調査した内容をまとめ、不正行為が行われたか否か、不正行為と認定された場合はその内容、不正行為に関与した者とその関与の度合、不正行為と認定された研究に係る論文等の各著者の当該論文等及び当該研究における役割を認定する。

イ) 不正行為が行われなかったと認定される場合であって、調査を通じて告発が悪意に基づくものであることが判明したときは、調査委員会は、併せてその旨の認定を行うものとする。この認定を行うに当たっては、告発者に弁明の機会を与えなければならない。

ウ) ア)又はイ)について認定を終了したときは、調査委員会はただちに研究担当理事に報告する。

不正行為の疑惑への説明責任

ア) 調査委員会の調査において、被告発者が告発に係る疑惑を晴らそうとする場合には、自己の責任において、当該研究が科学的に適正な方法と手続に則って行われたこと、論文等もそれに基づいて適切な表現で書かれたものであることを、科学的根拠を示して説明しなければならない。そのために再実験等を必要とするときには、その機会が保障されなければならない。

イ) ア)の被告発者の説明において、被告発者が生データや実験・観察ノート、実験試料・試薬等の不存在など、本来存在すべき基本的な要素の不足により証拠を示せない場合は不正行為とみなされる。ただし、被告発者が善良な管理者の注意義務を履行していたにもかかわらず、その責によらない理由(例えば災害など)により、上記の基本的な要素を十分に示すことができなくなった場合等正当な理由があると認められる場合はこの限りではない。また、生データや実験・観察ノート、実験試料・試薬などの不存在が、各研究分野の特性に応じた合理的な保存期間を超えることによるものである場合についても同様とする。

ウ) 上記ア)の説明責任の程度及びイ)の本来存在すべき基本的要素については、研究分野の特性に応じ、調査委員会の判断に委ねられる。

不正行為か否かの認定

調査委員会は、上記ア)により被告発者が行う説明を受けるとともに、調査によって得られた、物的・科学的証拠、証言、被告発者の自認等の諸証拠を総合的に判断して、不正行為か否かの認定を行う。証拠の証明力は、調査委員会の判断に委ねられるが、被告発者の研究体制、データチェックのなされ方など様々な点から故意性を判断することが重要である。なお、被告発者の自認を唯一の証拠として不正行為と認定することはできない。

被告発者の説明及びその他の証拠によって、不正行為であるとの疑いが覆されず、故意によるものと推定されるときは、不正行為と認定される。また、被告発者が生データや実験・観察ノート、実験試料・試薬の不存在など、本来存在すべき基本的な要素の不足により、不正行為であるとの疑いを覆すに足る証拠を示

せないとき（上記 イ））も同様とする。

調査結果の通知及び報告

ア）研究担当理事は、調査結果（認定を含む。以下同じ）を速やかに告発者及び被告発者（被告発者以外で不正行為に関与したと認定された者を含む。以下 において同じ。）に通知する。被告発者が本学以外の機関に所属している場合は、これらに加え当該所属機関に当該調査結果を通知する。

イ）総長は、当該事案に係る研究に対する資金を配分した機関に、当該調査結果を通知する。告発等がなされる前に取り下げられた論文等に係る調査で、不正行為があったと認定されたときは、取り下げなど研究者が自ら行った善後措置や、その措置をとるに至った経緯・事情等をこれに付すものとする（上記ア）の後段の場合も同様とする。 ）。

ウ）悪意に基づく告発との認定があった場合、研究担当理事は告発者の所属部局または告発者が本学以外の機関に所属する場合には当該機関に通知する。

不服申立て

ア）不正行為と認定された被告発者は、認定の通知を受けてから 2 週間以内に、研究担当理事に不服申立てをすることができる。ただし、その期間内であっても、同一理由による不服申立てを繰り返すことはできない。

イ）告発が悪意に基づくものと認定された被告発者（被告発者の不服申立ての審査の段階で悪意に基づく告発と認定された者を含む。この場合の認定については、上記 イ）を準用する。）は、その認定について、ア）の例により不服申立てをすることができる。

ウ）不服申立ての審査は調査委員会が行う。ただし、不服申立ての趣旨が、調査委員会の構成等、その公正性に関わるものである場合には、研究担当理事の判断により、調査委員会に代えて、他の者に審査させることができる。

エ）不正行為があったと認定された場合に係る被告発者による不服申立てについて、調査委員会（ウ）ただし書きの場合は、調査委員会に代わる者）は、不服申立ての趣旨、理由等を勘案し、当該事案の再調査を行うか否かを速やかに決定する。当該事案の再調査を行うまでもなく、不服申立てを却下すべきものと決定した場合には、ただちに研究担当理事に報告し、研究担当理事は被告発者に当該決定を通知する。このとき、当該不服申立てが当該事案の引き延ばしや認定に伴う各措置の先送りを主な目的とすると調査委員会が判断するときは、研究担当理事は以後の不服申立てを受付けないことができる。再調査を行う決定を行った場合には、調査委員会は被告発者に対し、先の調査結果を覆すに足る資料の提出等、当該事案の速やかな解決に向けて、再調査に協力することを求める。その協力が得られない場合には、再調査を行わず、審査を打ち切ることができる。その場合にはただちに研究担当理事に報告し研究担当理事は被告発者に当該決定を通知する。

オ）被告発者から不正行為の認定に係る不服申立てがあったときは、研究担当理事は告発者に通知し、総長は、当該事案に係る研究に対する資金を配分した機関に通知する。不服申立ての却下及び再調査開始の決定をしたときも同様とする。

カ) 調査委員会が再調査を開始した場合は、概ね50日以内に、先の調査結果を覆すか否かを決定し、その結果をただちに研究担当理事に報告し、研究担当理事は当該結果を被告発者、被告発者が所属する部局または機関、告発者に通知し、総長は当該事案に係る研究に対する資金を配分した機関に通知する。

キ) 悪意に基づく告発と認定された告発者から不服申立てがあった場合、研究担当理事は、告発者が所属する部局または機関、被告発者に通知し、総長は、当該事案に係る研究に対する資金を配分した機関に通知する。

ク) キ)の不服申立てについては、調査委員会(ウ)ただし書きの場合は、調査委員会に代わる者)は概ね30日以内に再調査を行い、その結果を研究担当理事に報告する。研究担当理事は、この審査の結果を告発者、告発者が所属する部局または機関、被告発者に通知し、総長は、及び当該事案に係る研究に対する資金を配分した機関に通知する。

調査資料の提出

資金配分機関から、事案の調査が継続中に、当該事案に係る資料の提出または閲覧が求められた場合には、原則としてこれに応じるが、調査に支障がある等の正当な事由があれば、この限りではない

調査結果の公表

ア) 総長は、不正行為が行われたとの認定があった場合は、速やかに調査結果を公表する。公表する内容には、少なくとも不正行為に関与した者の氏名・所属、不正行為の内容、公表時までに行った措置の内容に加え、調査委員の氏名・所属、調査の方法・手順等が含まれるものとする。ただし、告発等がなされる前に取り下げられた論文等において不正行為があったと認定されたときは、不正行為に係る者の氏名・所属を公表しないことができる。

イ) 不正行為が行われなかったとの認定があった場合は、被告発者からの要請がある場合を除き、原則として調査結果を公表しない。ただし、公表までに調査事案が外部に漏洩していた場合及び論文等に故意によるものでない誤りがあった場合は、調査結果を公表する。公表する場合、その内容には、不正行為は行われなかったこと(論文等に故意によるものでない誤りがあった場合はそのことも含む。)、被告発者の氏名・所属に加え、調査委員の氏名・所属、調査の方法・手順等が含まれる。悪意に基づく告発の認定があったときは、原則として、告発者の氏名・所属及び悪意に基づく告発と認定した理由を併せて公表する。

7 告発者及び被告発者に対する措置

告発者及び被告発者等に対する、調査中あるいは、認定から資金配分機関による措置等がなされるまでの間などにおいて、本学がとる措置は以下のとおりとする。ただし、不正行為との告発等がなされる前に取り下げた論文等に係る被告発者については、これ以外の措置をとることを妨げない。

(1) 調査中における一時的措置

本調査を行うことが決まった後、調査委員会の調査結果の報告を受けるまでの間、告発された研究に係る研究費の支出を停止することができる。

(2) 不正行為が行われたと認定された場合の緊急措置等

競争的資金の使用中止

不正行為が行われたとの認定があった場合、不正行為への関与が認定された者及び関与したとまでは認定されていないが、不正行為が認定された論文等の内容について責任を負う者として認定された著者(以下「被認定者」という。)が本学に所属する場合は、当該被認定者に対し、ただちに当該競争的資金の使用中止を命ずる。

その他の処置

本学に所属する被認定者に対し、「国立大学法人東北大学職員就業規則」「国立大学法人東北大学職員の訓告等に関する規程」「国立大学法人東北大学職員の懲戒に関する規程」に基づき適切な処置をとるとともに、不正行為と認定された論文等の取り下げを勧告する。

(3) 不正行為は行われなかったと認定された場合の措置

不正行為は行われなかったと認定された場合、本調査に際してとった研究費支出の停止や採択の保留等の措置を解除する。証拠保全の措置については、不服申立てがないまま申立て期間が経過した後、または、不服申立ての審査結果が確定した後、すみやかに解除される。

当該事案において不正行為が行われなかった旨を調査関係者に対して、周知する。また、当該事案が調査関係者以外に漏洩している場合は、調査関係者以外にも周知する。

その他、不正行為を行わなかったと認定された者の名誉を回復する措置及び不利益が生じないための措置を講じる。

告発が悪意に基づくものと認定された場合、告発者が本学に属する者であるときは、当該者に対し、「国立大学法人東北大学職員就業規則」「国立大学法人東北大学職員の訓告等に関する規程」「国立大学法人東北大学職員の懲戒に関する規程」に基づき適切な処置を行う。

平成18年6月30日

各 部 局 長 殿

理 事 (研究担当)

庄 子 哲 雄

(公印省略)

H19.06 現在 研究不正 (研究経費) のみ適用

研究不正の防止に係る体制整備について (通知)

このことについて、本年4月に開催されました部局長連絡会議において案を提示しておりましたが、このたび別添の通り策定いたしましたので、「研究不正 (論文等) 対応フロー」図及び「研究不正 (研究経費) 対応フロー」図と併せて通知いたします。

つきましては、今後は本通知によりご対応いただくとともに、全学相談窓口 (下記参照) が設置されたことを貴部局所属教職員へ周知していただきますようお願いいたします。

なお、全学相談窓口と併せて部局相談窓口を設置していただく必要がありますので、部局相談窓口が未整備の部局におかれましては至急窓口を設置のうえ、7月10日 (月) までに平成18年6月5日付け文書「研究倫理専門委員会」委員の推薦について (依頼)」により、担当者をご推薦いただきますよう併せてお願いいたします。

記

研究倫理全学相談窓口： 理事 (研究担当) 庄子哲雄

VPR@bureau.tohoku.ac.jp (研究倫理相談専用アドレス)

【担 当】

研究協力部研究協力課

研究協力係

内線：(片平91) - 4840

E-mail：kenkyo@bureau.tohoku.ac.jp

研究不正の対応に係る体制整備について

1. 趣旨

競争的資金等の研究費を獲得するに当たり、論文などの業績が評価されているところであり、また、獲得した研究費の適正な管理を求められているところである。

本来、研究者は競争的資金の獲得及び使用に際し、適正な申請及び適正な研究費の管理を行うなど、研究に係る倫理は研究者個人のモラルの問題である。

しかしながら、研究の不正は全国的に発覚しており、社会に対し不信感を募らせている状況も見受けられる。このような状況に鑑み、社会からの信頼を確保するため、本学では研究の不正を防止することに対して最大の努力をするが、万が一不正が発覚した場合の体制等を整備するものである。

2. 研究の不正

研究の不正は、データのねつ造・改ざん、研究の盗用、研究資金流用などが挙げられる。

(事例等)

	論 文	研 究 経 費
適 正	<p>適正な申請</p> <ul style="list-style-type: none"> ・論文を投稿するに当たり、申請書どおりに投稿する <p>適正なデータ管理</p> <ul style="list-style-type: none"> ・掲載された論文の実験データ記録を適正に保管する 	<p>適正な資金管理</p> <ul style="list-style-type: none"> ・科研費等補助金に係る補助条件を遵守する。 ・会計規程を遵守する。 ・部局事務と連携を図る。
不適正	<p>【最近の事例】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・某大学において、論文の投稿に際し、申請書に「投稿予定」と記述していたが投稿しなかった虚偽の申請を行ったものがあった。 ・某大学において、掲載された論文の実験データなどの記録がなかったものがあった。 	<p>【最近の事例】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・某大学において、研究資金獲得後の経費の執行に際し、実際には購入していない設備等を購入したとして架空伝票を切り、業者の口座に資金をプールしていた不正使用があった。

3. 主な体制整備

- ・全学相談窓口を設置する。
- ・部局等に相談窓口を設置する。
- ・全学調査委員会(仮)を設置する。
- ・部局等に調査委員会を設置する。
- ・研究推進企画室において、不正防止に関する教育システムの構築など研究不正防止策について検討する。
- ・研究費の不正経理に係る調査は、監査室が中心となり実施する。

4. 体制は別紙のとおり。

研究不正の対応に係る体制等

1. 論文等に係る体制

(1) 不正の可能性があると思われる場合の体制

不正の可能性があると思われる事態を発見した職員は、全学相談窓口または当該部局等の相談窓口(副研究科長(研究担当)等、以下「部局相談窓口」という。)へ、相談・不正行為に関わる疑義の申し立てを行う。

* 相談者の氏名等は公表しない。

全学相談窓口はその相談内容を部局相談窓口へ報告する。

* 相談窓口の担当者は、相談者へ調査の状況等を逐次報告する。

部局相談窓口の担当者は、相談・申し立ての内容を部局長等に報告する。

部局長等は、不正に当たると思われる場合は、次の(2)により対応する。

(2) 不正に当たると思われる場合の体制

部局長等は、不正に当たると思われる状況が発覚した場合は、理事(研究担当)にその状況等を報告するとともに、全学調査委員会(仮)に調査を依頼する。

全学調査委員会(仮)は調査の結果を理事(研究担当)及び部局長等へ報告する。

理事(研究担当)は、全学調査委員会(仮)からの調査結果により調査の妥当性を判断し、必要に応じて専門的知識を持つ外部機関に検証を依頼する。

理事(研究担当)は、外部機関に検証を依頼した場合の検証結果を全学調査委員会(仮)及び部局長等へ報告する。

部局長等は、調査結果及び外部機関の検証結果に基づき、懲戒委員会委員長へ報告又は相談の上、部局長等の判断により適切な措置等を行う。

部局長等は、行った措置等を理事(研究担当)へ報告する。

(3) 懲戒又は訓告等の取扱いについては、平成16年7月28日付け人職人「訓告等の取扱い方針について(通知)」による。

(4) メディアなど学外から研究の不正について指摘された場合の対応は、(2)の「不正に当たると思われる場合の体制」に準じる。

(5) メディアへの対応は、「広報マニュアル」による。

2. 研究経費に係る体制

(1) 不正の可能性があると思われる場合の体制

不正の可能性があると思われる事態を発見した職員は、全学相談窓口または部局相談窓口へ、相談・不正行為に関わる疑義の申し立てを行う。

* 相談者の氏名等は公表しない。

全学相談窓口はその相談内容を部局相談窓口へ報告する。

* 相談窓口の担当者は、相談者へ調査の状況等を逐次報告する。

部局相談窓口の担当者は、相談・申し立ての内容を部局長等に報告する。

部局長等は、不正に当たるとと思われる場合は、次の(2)により対応する。

(2) 不正に当たるとと思われる場合の体制

部局長等は、不正に当たるとと思われる状況が発覚した場合は、理事(財務担当)にその状況等を報告するとともに監査室長に調査を依頼する。

監査室は、部局等と連携・協力して、事実関係の調査を行う。

* 調査の結果、不正に当たると指摘された研究者は、不服申し立てができる。

監査室長は、調査結果を理事(財務担当)及び部局長等へ報告する。

部局長等は、調査結果に基づき、懲戒委員会委員長へ報告又は相談の上、部局長等の判断により適切な措置等を行う。

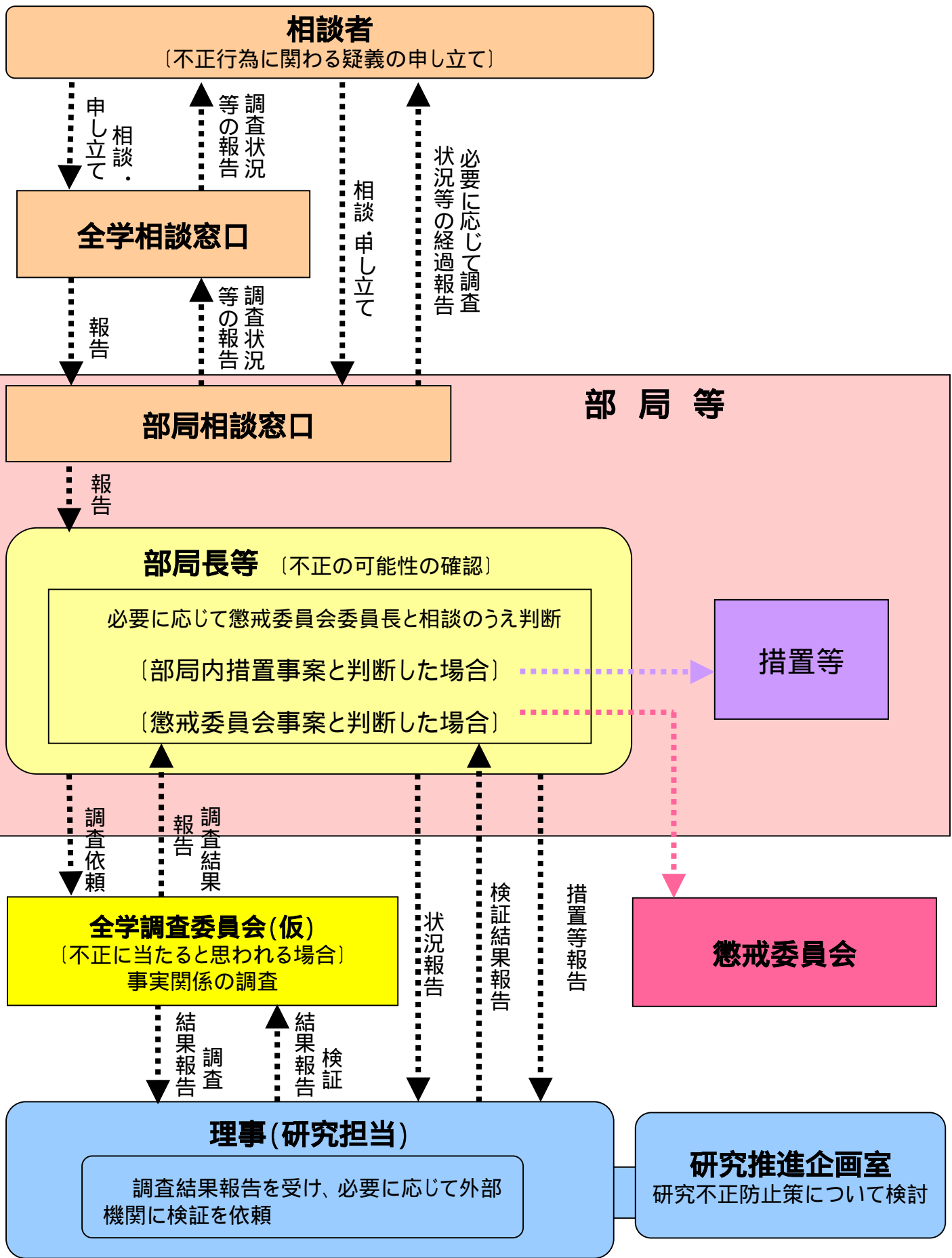
部局長等は、行った措置等を理事(財務担当)へ報告する。

(3) 懲戒又は訓告等の取扱いについては、平成16年7月28日付け人職人「訓告等の取扱い方針について(通知)」による。

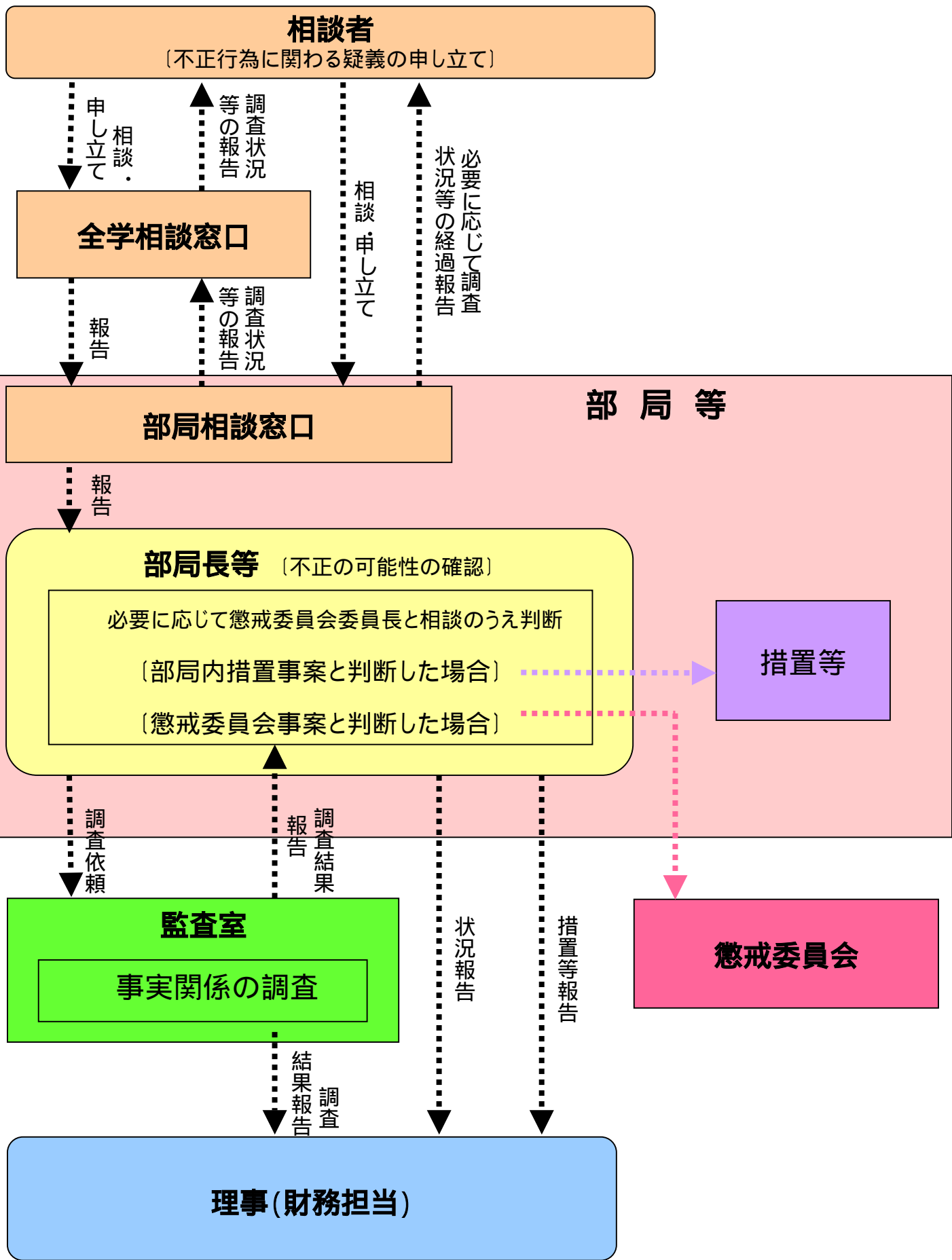
(4) メディアなど学外から研究の不正について指摘された場合の対応は、(2)の「不正に当たるとと思われる場合の体制」に準じる。

(5) メディアへの対応は、「広報マニュアル」による。

研究不正(論文等) 対応フロー



研究不正(研究経費) 対応フロー



Thermal and Mechanical Properties of Ti-Ni-Cu-Sn Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization

Tao Zhang and Akihisa Inoue

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

A wide supercooled liquid region exceeding 50 K before crystallization was observed for melt-spun $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25-x}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_x$ ($x=3$ and 5 at%) amorphous alloys. The temperature interval of the supercooled liquid region defined by the difference between crystallization temperature (T_x) and glass transition temperature (T_g), $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ is 40 K for the 0%Sn alloy and increases to 50 K for the 3%Sn alloy and 60 K for the 5%Sn alloy. With increasing Sn content, the ΔT_x value decreases significantly. A similar increase in thermal stability of the supercooled liquid was also recognized for the 3 at%Sb-containing alloy in the $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25-x}\text{Cu}_{25}\text{Sb}_x$ system. The replacement by 3 to 5 at%Sn for Ni also induces an increase of mechanical strength, in addition to the increase in ΔT_x . The tensile fracture strength (σ_f), Young's modulus (E) and Vickers hardness (H_v) increase from 1800 MPa, 93 GPa and 530, respectively, for the $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ alloy to 2050 MPa, 102 GPa and 650, respectively, for the $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_5$ alloy. The crystallization takes place through a single exothermic reaction, accompanying the simultaneous precipitation of multiple ($\text{CuTi} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{NiTi}$) phases. The crystallization mode requires long-range atomic rearrangements for precipitation of the crystalline phases, leading to the increase in the stability of supercooled liquid against crystallization. The high thermal stability of the supercooled liquid enabled the production of bulk amorphous alloys in the diameter range up to about 6 mm by copper mold casting. There is no appreciable difference in the stability of the supercooled liquid region between the melt-spun and cast bulk amorphous alloys. The first synthesis of the Ti-based amorphous alloys with high glass-forming ability and good mechanical properties allows us to expect the future development of bulk amorphous alloys as a new type of high specific strength material.

(Received March 10, 1998; In Final Form May 18, 1998)

Keywords: titanium base amorphous alloy, glass transition, wide supercooled liquid region, glass-forming ability, bulk amorphous alloy, high mechanical strength, single-stage crystallization

I. Introduction

Recently, bulk amorphous alloys have gained significant interest in basic science and engineering aspects. One of the reasons is because the bulk alloys have been synthesized in a number of alloy systems such as Ln-Al-TM⁽¹⁾, Mg-Ln-TM⁽²⁾, Zr-Al-TM⁽³⁾, Zr-Ti-TM-Be⁽⁴⁾, Zr-(Ti, Nb, Pd)-Al-TM⁽⁵⁾, Pd-Cu-Ni-P⁽⁶⁾, Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si)⁽⁷⁾, Pd-Ni-Fe-P⁽⁸⁾, (Fe, Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta)-B⁽⁹⁾, Fe-(Zr, Nb, Ta)-(Mo, W)-B⁽¹⁰⁾ and Co-Fe-Zr-B⁽¹¹⁾ (Ln=lanthanide metal, TM=transition metal). Besides, it has been reported that these bulk amorphous alloys exhibit good engineering properties of high tensile strength⁽¹²⁾, high elastic energy⁽¹³⁾, relatively high impact fracture energy⁽¹⁴⁾ and high corrosion resistance⁽¹³⁾ for Zr-based amorphous alloys and good soft magnetic properties, particularly high frequency permeability for Fe-⁽¹⁴⁾ and Co-⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾-based amorphous alloys. The tensile fracture strength and Vickers hardness of the Zr-based amorphous alloys reach 1600 to 1800 MPa and 480 to 520⁽¹²⁾, respectively, at room temperature and their densities are in the range from 5.9 to 6.7 Mg/m³⁽¹⁶⁾. If a bulk amorphous alloy with similar high tensile strength is formed in a lower density range, the alloy with higher specific strength is expected to cause a further extension of application fields for bulk amorphous alloys. The success of synthesizing Ti-based bulk amorphous alloy containing

more than 50 at%Ti is expected to achieve similar high tensile strength exceeding 1500 MPa combined with lower specific weight.

The formation of Ti-based amorphous alloys have been actively tried by various rapid solidification techniques for the last three decades, because of their engineering importance. It has previously been reported that amorphous alloys containing Ti as a main constituent element are formed in various alloy systems of Ti-Be-Zr⁽¹⁷⁾, Ti-Ni⁽¹⁸⁾, Ti-Si⁽¹⁸⁾, Ti-Ni-Si⁽¹⁸⁾, Ti-Be⁽¹⁹⁾, Ti-Nb-Si⁽²⁰⁾, Ti-M-Si (M=IV-VIII group metals)⁽²¹⁾, Ti-Nb-Si-B⁽²²⁾, Ti-Ni-Cu⁽²³⁾, Ti-Ni-Cu-Al⁽²⁴⁾, Ti-Zr-Ni-Cu-Al⁽²⁵⁾ and Cu-Ti-Zr-Ni⁽²⁶⁾ by melt spinning. However, the alloy systems in which a glass transition phenomenon is observed at Ti-rich compositions more than 50 at%Ti have been limited to Ti-Be-Zr⁽¹⁷⁾, Ti-Ni-Cu⁽²³⁾, Ti-Ni-Cu-Al⁽²⁴⁾ and Ti-Zr-Ni-Cu-Al⁽²⁵⁾. The temperature interval of the supercooled liquid region before crystallization is about 25 K for the former system and about 35 to 40 K for the latter two systems. There have been no Ti-based amorphous alloys which exhibit a wide supercooled liquid region exceeding 50 K as well as a high glass-forming ability of forming a bulk amorphous alloy by casting process. Based on the previous information that the Ti-Ni-Cu amorphous alloys exhibit the glass transition and a supercooled liquid region below 40 K before crystallization, we have examined the possibility that the stability of the supercooled liquid against crystalliza-

tion is enhanced and a bulk amorphous alloy is formed in Ti-Ni-Cu base alloys containing a special additional element. Considering that a binary amorphous alloy has been formed in the Ti-Si⁽¹⁸⁾ system by melt spinning, we paid attention to Sn element because Sn belongs to the same periodic group number (IVB) as that for Si and the heats of mixing against the other constituent elements have large negative values⁽²⁷⁾. Besides, the atomic size of the Sn element is different from those of the other constituent elements. In the subsequent research, we have found that the supercooled liquid region before crystallization is significantly extended in Ti-Ni-Cu-Sn system and bulk amorphous alloys are produced in the diameter range up to about 6 mm by the conventional copper mold casting process. After the effectiveness of Sn element was recognized, we further examined the possibility of additional effect of other elements, which are located near Sn in the periodic table, and noticed that Sb element has a similar effectiveness on the extension of the supercooled liquid region before crystallization. The primary aim of this paper is to examine an optimum amount of additional Sn or Sb element for extension of the supercooled liquid region before crystallization for Ti-Ni-Cu-Sn and Ti-Ni-Cu-Sb amorphous alloys and to present the compositional effect on the thermal stability and mechanical properties of the melt-spun Ti-based amorphous alloys. The second is to form a bulk amorphous alloy in the Ti-based alloy systems by the copper mold casting method and to examine a maximum sample thickness and thermal stability of the Ti-based bulk amorphous alloy.

II. Experimental Procedure

Multicomponent alloys with compositions $Ti_{50}Ni_{25-x}Cu_{25}Sn_x$, $Ti_{50}Ni_{25-x}Cu_{25-y}Sn_{x+y}$, $Ti_{50}Ni_{25-x}Cu_{25}Sb_x$ and $Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_5Zr_5$ ($x=1$ to 10 at%) were examined in the present study because the $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ amorphous alloy had been reported⁽¹⁷⁾ to exhibit the distinct glass transition and a narrow supercooled liquid region before crystallization. The prealloyed ingots were prepared by arc melting pure Ti, Ni, Cu, Sn and Sb metals in an argon atmosphere. Amorphous ribbons with a thickness of about 25 μm were prepared by melt spinning. Besides, bulk amorphous alloys were prepared by ejection casting into copper molds and the resulting cylindrical samples have a length of about 50 mm and different diameters up to 10 mm. The amorphous structure was identified by X-ray diffractometry, transmission electron microscopy (TEM) and optical microscopy (OM). The thermal stability was examined by differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 0.67 K/s. Melting temperature was measured by differential thermal analysis (DTA). Tensile strength and Young's modulus were measured with an Instron testing machine at 298 K and a strain rate of $1.8 \times 10^{-4} s^{-1}$. Vickers hardness was measured with a Vickers hardness indenter with a load of 0.245 N.

III. Results and Discussion

Figure 1 shows X-ray diffraction patterns of the melt-spun $Ti_{50}Ni_{25-x}Cu_{25}Sn_x$ ($x=0, 3$ and 5 at%) and $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_7$ alloys. The diffraction patterns consist only of broad peaks and the main broad peak lies in the vicinity of a wave vector ($K_p=4\pi \sin \theta/\lambda$) of $29.2 nm^{-1}$ for the 0%Sn alloy. The peak position of the main broad peak tends to shift to the lower diffraction angle side with increasing Sn content. The continuous change in the peak position indicates the definite dissolution of Sn element with the largest atomic size in the Ti-based amorphous alloys. We could not recognize any harmful influences of the Sn addition on the formation of the amorphous phase in the concentration range up to 7 at% Sn.

Figure 2 shows DSC curves of the four Ti-based amorphous alloys. It is to be noticed that all the alloys exhibit a distinct glass transition. The glass transition temperature (T_g) decreases in the Sn content up to 5 at% and then increases with further increasing Sn content, while the onset temperature of crystallization (T_x) remains almost constant in the Sn content up to 3 at% and then increases in the higher Sn content range. The resulting temperature interval of the supercooled liquid region before crystallization defined by the difference between T_x and T_g , $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ is measured to be 40 K for the 0%Sn alloy, 50 K for the 3%Sn alloy, 60 K for the 5%Sn alloy and 49 K for the 7%Sn alloy. Thus, the ΔT_x shows a maximum at 5%Sn and then decreases with a further increase

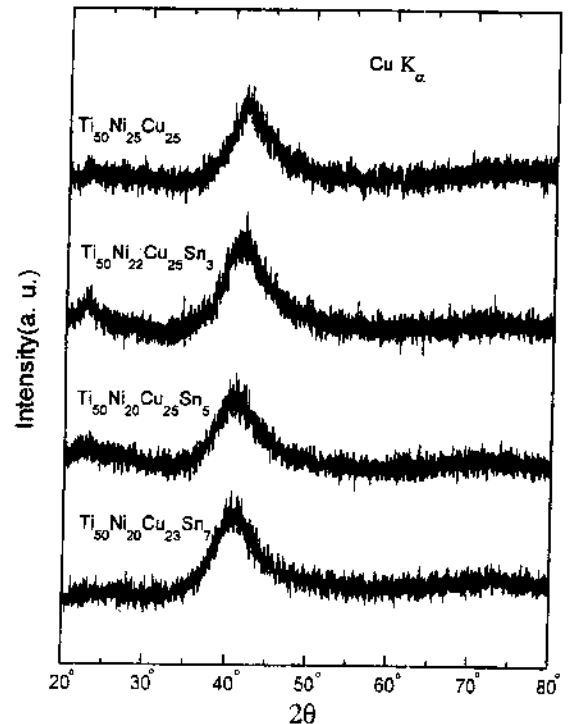


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of melt-spun $Ti_{50}Ni_{25-x}Cu_{25}Sn_x$ ($x=0, 3$ and 5 at%) and $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_7$ alloys.

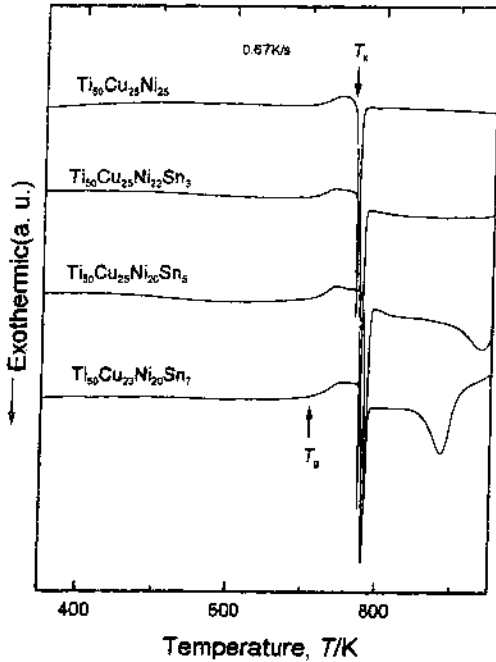


Fig. 2 Differential scanning calorimetric (DSC) curves of the melt-spun $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25-x}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_x$ ($x=0, 3$ and 5 at%) and $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_7$ amorphous alloys.

in Sn content. The addition of a small amount of Sn element is concluded to be very effective for the increase of the stability of the supercooled liquid against crystallization. This is believed to be the first evidence for the appearance of the wide supercooled liquid region of over 50 K for Ti-based alloys containing more than 50 at% Ti. Furthermore, it is seen that the crystallization of the 3% Sn and 5% Sn alloys takes place through a single exothermic reaction in spite of the multicomponent alloy compositions. The crystalline phase of the 5% Sn-containing alloy annealed for 600 s at 850 K was identified to consist of CuTi, Cu_4Ti_3 and NiTi phases. Based on the data for the structural analyses⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾ and density measurements⁽¹⁶⁾, it has been pointed out⁽¹³⁾⁽³²⁾⁽³³⁾ that the supercooled liquid in the multicomponent amorphous alloys has a higher dense random packed structure and a new local atomic configuration which is different from those for the corresponding equilibrium compounds. Consequently, the simultaneous precipitation of the multiple crystallized phases imply that the crystallization requires long-range atomic rearrangements for the precipitation of each crystalline phase with significantly different components. The crystallization mode is consistent with that for other amorphous alloys in Ln⁽¹⁾, Mg⁽²⁾, Ln⁽³⁾, Zr⁽⁴⁾ and Fe⁽⁷⁾⁽⁸⁾ based systems having a wide supercooled liquid region of over 50 K before crystallization. The melting temperature (T_m) of the $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_5$ alloy was measured to be 1229 K. The reduced glass transition temperature (T_g/T_m) is evaluated to be 0.58, indicating that the Ti-Ni-Cu-Sn alloy has a rather high glass-forming ability.

Subsequently, we measured the difference in the

specific heats between amorphous solid ($C_{p,s}$) and supercooled liquid ($C_{p,l}$), $\Delta C_{p,s \rightarrow l}$ for the Sn-containing alloys. Figure 3 shows the temperature dependence of the apparent specific heat of the $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_5$ alloy. The $C_{p,q}$ and $C_{p,s}$ represent the $C_p(T)$ of the as-quenched sample and the sample heated for 60 s at 745 K between T_g and T_x , respectively. The difference between the $C_{p,q}$ and $C_{p,s}$ values is due to the structural relaxation caused by continuous heating at 0.67 K/s. The heat of structural relaxation defined by $\Delta H_r = \int \Delta C_p (=C_{p,s} - C_{p,q}) dT$, $\Delta C_p \geq 0$ is measured to be 870 J/mol. The temperature dependence of the apparent specific heats of the amorphous solid and supercooled liquid is expressed by the following relations;

for the amorphous solid,

$$C_{p,s}(T) = 24.3 + 2.8 \times 10^{-2}(T - 430) \quad (430 \leq T \leq 600 \text{ K}) \quad (1)$$

for the supercooled liquid

$$C_{p,l}(T) = 40.1 + 3.7 \times 10^{-2}(760 - T). \quad (730 \leq T \leq 760 \text{ K}) \quad (2)$$

The difference in specific heat between amorphous solid and supercooled liquid, $\Delta C_{p,s \rightarrow l}$, is evaluated to be 15.8 J/mol·K. The $\Delta C_{p,s \rightarrow l}$ value has been reported to be 14.0 J/mol·K for the $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ amorphous alloy⁽³⁴⁾, 17.4 J/mol·K for the $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{La}_{15}$ amorphous alloy⁽³⁵⁾, 14.5 J/mol·K for the $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$ amorphous alloy⁽³⁴⁾ and 17.2 J/mol·K for the $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ amorphous alloy⁽³⁶⁾. It is therefore said that the new Ti-based amorphous alloy seems to have nearly the same magni-

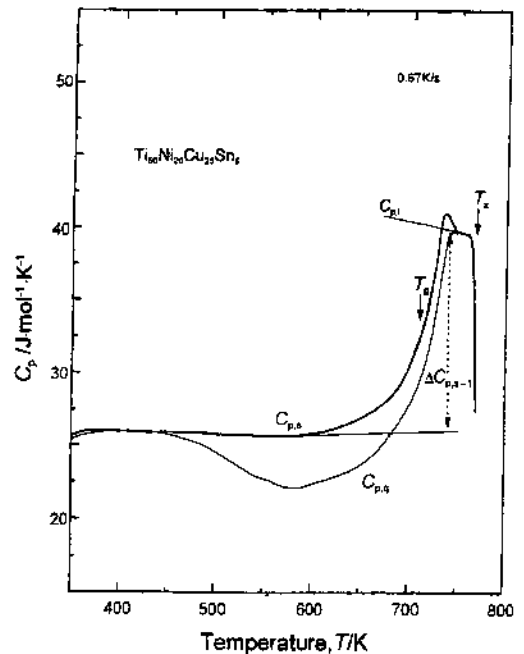


Fig. 3 Thermograms of the melt-spun $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_5$ amorphous alloy. The $C_{p,q}$ and $C_{p,s}$ represent the apparent specific heats of the as-spun sample and the sample heated once for 60 s at 745 K in the supercooled liquid region between T_g and T_x , respectively.

tude of $\Delta C_{p,s \rightarrow l}$ as those for the typical amorphous alloys with a wide supercooled liquid region before crystallization.

With the aim of investigating the reason for the remarkable effect of Sn on the appearance of the supercooled liquid region, the crystallized structure of the Ti-based alloy was examined. Figure 4 shows X-ray diffraction patterns of the fully crystallized $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ and $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_5$ alloys by annealing for 600 s at 990 K. The diffraction peaks are identified to consist of $Cu_4Ti_3 + NiTi + CuTi$ for the Ti-Ni-Cu alloy and $CuTi + Cu_4Ti_3 + NiTi$ for the Ti-Ni-Cu-Sn alloy. Furthermore, the peak intensity suggests that the main crystalline phases are composed of Cu_4Ti_3 and $NiTi$ for the ternary alloy and $CuTi$, Cu_4Ti_3 and $NiTi$ phases for the quaternary alloys and their grain sizes are considerably smaller for the Sn-containing alloy. However, we could not observe any diffraction peaks of Sn-containing compounds. Considering the similarity in the atomic sizes between Ti and Sn elements, the Sn element is thought to be dissolved by replacing the Ti sites in their compounds. The change in the X-ray diffraction pattern also indicates that the simultaneous precipitation of the three phases becomes significant for the Sn-containing alloy. Consequently, the crystallization mode for the Sn-containing alloy plays an important role in the increase in stability of the supercooled liquid against crystallization.

We have also searched for other useful additional elements to increase the thermal stability of the supercooled liquid region and noticed that the addition of 3 at% Sb is also effective for the increase in ΔT_x for the Ti-based amorphous alloys. Figure 5 shows a DSC curve of the melt-spun $Ti_{50}Ni_{22}Cu_{25}Sb_3$ amorphous alloy. The Sb-containing amorphous alloy also exhibits the sequential

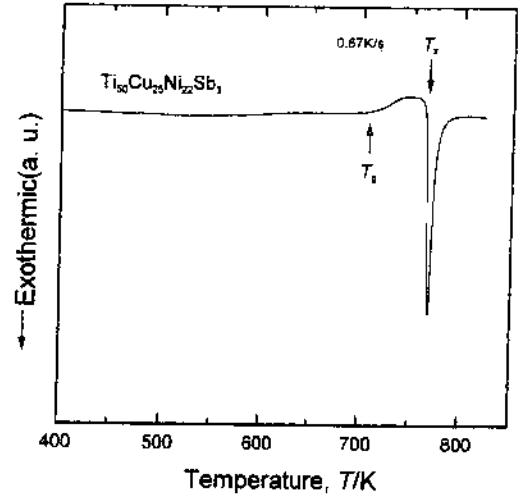


Fig. 5 DSC curve of the melt-spun $Ti_{50}Ni_{22}Cu_{25}Sb_3$ amorphous alloy.

phase transition of amorphous solid, glass transition, supercooled liquid and crystallization, and the ΔT_x is measured to be 45 K. However, with further increasing Sb content to 5 at% Sb, the ΔT_x decreases significantly to 28 K.

Table 1 summarizes the Vickers hardness (H_v), tensile fracture strength (σ_f) and Young's modulus (E) of the melt-spun $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, $Ti_{50}Ni_{25-x}Cu_{25}Sn_x$ ($x=3$ and 5 at%), $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_7$ and $Ti_{50}Ni_{25-x}Cu_{25}Sb_x$ ($x=1$ and 3 at%) amorphous alloys, together with the data of thermal stability. The best mechanical properties of 2050 MPa for σ_f , 102 GPa for E and 650 for H_v were obtained for the $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_5$ alloy with the largest ΔT_x . Here, it is important to point out that the σ_f , E and H_v values are considerably higher than those for Zr-Al-Ni-Cu⁽¹²⁾ and Zr-Ti-Al-Ni-Cu⁽³⁷⁾ amorphous alloys. The finding

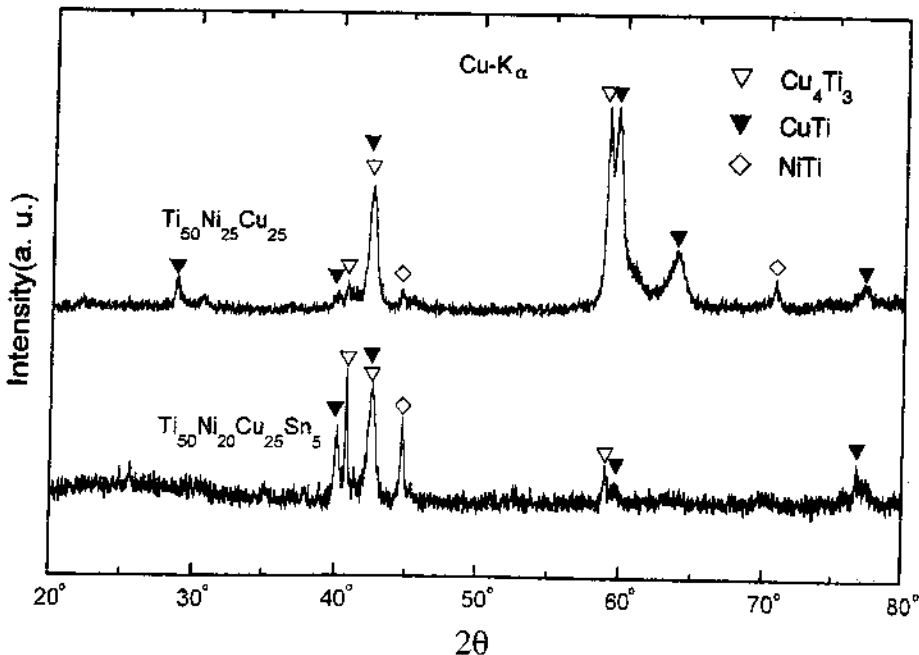


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the melt-spun $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ and $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_5$ amorphous alloys annealed for 600 s at 990 K.

Table 1 Thermal stability and mechanical properties of the melt-spun $Ti_{50}Ni_{25-x}Cu_{25}Sn_x$ ($x=0, 3$ and 5 at%), $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_7$ and $Ti_{50}Ni_{25-x}Cu_{25}Sb_x$ ($x=1$ and 3 at%) amorphous alloys. T_g ; glass transition temperature, T_x ; onset temperature of crystallization, H_v ; Vickers hardness, σ_t ; tensile fracture strength, E ; Young's modulus.

Composition	T_g (K)	T_x (K)	$T_x - T_g$ (K)	H_v	σ_t (MPa)	E (GPa)
$Ti_{50}Cu_{25}Ni_{25}$	713	753	40	620	1800	93
$Ti_{50}Ni_{22}Cu_{25}Sn_3$	715	765	50	640	2050	98
$Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_5$	710	770	60	650	2050	102
$Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_7$	710	759	49	670	2200	105
$Ti_{50}Ni_{24}Cu_{25}Sb_1$	707	740	33	610	—	—
$Ti_{50}Ni_{23}Cu_{25}Sb_3$	763	718	45	615	—	—

of the Ti-based amorphous alloy having good mechanical properties and high stability of the supercooled liquid against crystallization is important for future development of a new type of bulk amorphous alloy with lower specific weight.

The high thermal stability of the supercooled liquid evidenced by the large ΔT_x values exceeding 50 K indicates the possibility of forming a bulk amorphous alloy by various solidification techniques. By using an amorphous $Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_5Zr_5$ alloy which has a lower melting temperature as compared with $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_5$ alloy, we tried to produce bulk amorphous alloys by the copper mold casting method. Figure 6 shows the outer shape and surface appearance of the cast cylinders with diameters of 3 and 5 mm and a length of about 50 to 55 mm. The cast cylinders have smooth outer surface and metallic luster. No distinct contrast due to the precipitation of a crystalline phase is seen on the outer surface of both samples. No appreciable crystalline peaks were seen in the X-ray diffraction patterns of the cast cylinders with diameters of 3 and 5 mm and the cast cylinders was identified to be composed of an amorphous phase. The DSC curves of the cast cylinders with diameters of 3 and 5 mm are shown in Fig. 7, where the data of the melt-spun amorphous alloy ribbon are also shown for comparison. There is no appreciable difference in T_g , T_x , ΔT_x and crystallization peak between the cast cylinders and the melt-



Fig. 6 Outer shape and surface morphology of the cast $Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_5Zr_5$ cylinders with $\phi 3$ mm \times 50 mm and $\phi 5$ mm \times 55 mm.

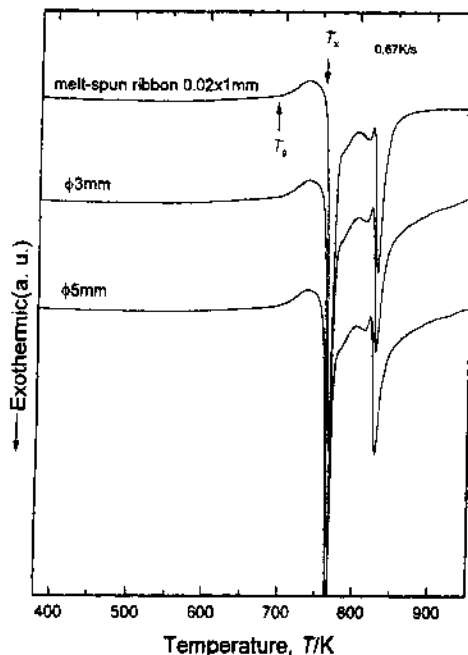


Fig. 7 DSC curves of the cast $Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_5Zr_5$ cylinders with diameters of 3 and 5 mm. The data of the melt-spun amorphous alloy ribbon are also shown for comparison.

spun ribbon. The similarity suggests that the cast bulk cylinders have nearly the same amorphous structure as that for the melt-spun ribbon.

We further examined the critical sample thickness for glass formation. The cast cylinder with a diameter of 7 mm consists of an amorphous phase containing a small amount of crystalline phase and the further increase in diameter to 10 mm induces the formation of a mostly crystalline phase. The change in the structure with sample diameter allows us to conclude that the critical diameter for glass formation is about 6 mm. Mechanical properties of the cast bulk amorphous cylinders will be presented elsewhere.

IV. Summary

New Ti-based amorphous alloys in Ti-Ni-Cu-Sn system were found to exhibit a wide supercooled liquid region exceeding 50 K before crystallization. The largest ΔT_x reaches as large as 60 K for the $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{25}Sn_5$ alloy. The ΔT_x value is much larger than the largest value (40 K) for the Ti-Ni-Cu ternary system and the addition of a small amount of Sn is effective for the increase of the stability of the supercooled liquid against crystallization. The 5 at% Sn-containing alloy also exhibits good mechanical properties, *i.e.*, high σ_t of 2050 MPa, high E of 102 GPa and high H_v of 650 which are superior to those for previously reported Zr-Al-Ni-Cu amorphous alloys. Besides, the high stability of the supercooled liquid against crystallization resulted in the formation of bulk amorphous alloys with diameters up to about 6 mm by the copper mold casting method. The good combination of high

glass-forming ability and high mechanical strength for the Ti-based alloys is promising for future development as a high specific strength bulk amorphous material.

Acknowledgment

This work is partly supported by the INOUE SUPER-LIQUID GLASS PROJECT of Exploratory Research for Advanced Technology, Japan Science and Technology Corporation (JST).

REFERENCES

- (1) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L2248.
- (2) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30** (1989), 965.
- (3) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990), 177.
- (4) A. Peker and W. L. Johnson: *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 2342.
- (5) A. Inoue, T. Shibata and T. Zhang: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 1420.
- (6) A. Inoue, N. Nishiyama and T. Matsuda: *Mater. Trans., JIM*, **37** (1996), 181.
- (7) A. Inoue, Y. Shinohara and J. S. Gook: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 1427.
- (8) Y. He and R. C. Schwarz: *Met. Mater. Trans.*, **29A** (1998), 1795.
- (9) A. Inoue, T. Zhang and T. Itoi: *Mater. Trans., JIM*, **38** (1997), 359.
- (10) A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi: *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997), 464.
- (11) A. Inoue, M. Koshiba, T. Zhang and A. Makino: *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998), 744.
- (12) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 391.
- (13) A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 866.
- (14) A. Inoue, M. Koshiba, T. Zhang and A. Makino: *J. Appl. Phys.*, **83** (1998), 1967.
- (15) T. Itoi and A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **39** (1998), 762.
- (16) A. Inoue, T. Negishi, H. M. Kimura, T. Zhang and A. R. Yavari: *Mater. Trans., JIM*, **39** (1998), 318.
- (17) L. E. Tanner and R. Ray: *Scripta Met.*, **11** (1977), 783.
- (18) D. E. Polk, A. Calka and B. C. Giessen: *Acta Metall.*, **26** (1978), 1097.
- (19) L. E. Tanner and R. Ray: *Acta Metall.*, **27** (1979), 1727.
- (20) A. Inoue, H. M. Kimura and T. Masumoto: *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 5475.
- (21) A. Inoue, H. M. Kimura, S. Sakai and T. Masumoto: *Proc. 4th Intern. Conf. on Titanium*, ed. by K. Kimura and O. Izumi, Japan Inst. Metals, Sendai, (1980), p. 1137.
- (22) A. Inoue, T. Masumoto, C. Suryanarayana and A. Hoshi: *J. Physique*, **41** (1980), C-8-758.
- (23) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, **A181/A182** (1994), 1423.
- (24) A. Inoue, N. Nishiyama, K. Amiya, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Lett.*, **19** (1994), 131.
- (25) K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180** (1994), 692.
- (26) X. H. Lin and W. L. Johnson: *J. Appl. Phys.*, **78** (1995), 6514.
- (27) F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen: *Cohesion in Metals*, North-Holland, Elsevier Science Publishers, (1988).
- (28) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, M. Kohinata and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990), 228.
- (29) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **33** (1992), 87.
- (30) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: *J. Non-Cryst. Solids*, **150** (1992), 380.
- (31) K. Sugiyama, A. H. Shinohara, Y. Waseda, S. J. Chen and A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **35** (1994), 481.
- (32) A. Inoue: *Mater. Sci. Forum*, **179-181** (1985), 691.
- (33) A. Inoue: *Mater. Sci. Eng.*, **A226-228** (1997), 357.
- (34) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *J. Non-Cryst. Solids*, **150** (1992), 396.
- (35) A. Inoue, M. Kohinata, A. P. Tsai and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30** (1989), 378.
- (36) N. Nishiyama: Doctor Thesis, Tohoku University, (1997).
- (37) T. Zhang and A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **39** (1998), 857.

RAPID PUBLICATION

Fabrication of Bulk Glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Alloy of 30 mm in Diameter by a Suction Casting Method

Akihisa Inoue and Tao Zhang

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-77, Japan

A bulk glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy in a cylindrical form with a diameter of 30 mm and a length of 50 mm was produced by sucking the molten alloy into a copper mold. The sucking force was generated from the rapid movement (5.0 m/s) of piston with a diameter of 30 mm which was set at the center of the copper hearth. The sucking velocity is evaluated to be as high as 22.1 kg/s. Neither cavity nor hole is seen in the transverse cross section of the bulk glassy alloy. The glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c) and supercooled liquid region defined by $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ are nearly the same as those for the melt-spun glassy ribbon with a thickness of 30 μm , in spite of the significant difference in sample thickness by three orders. Furthermore, there is no appreciable difference in T_g , T_c and ΔT_x over the whole cast sample. The Vickers hardness number is 523, in agreement with that (≈ 510) for the corresponding melt-spun glassy ribbon and cast bulk glassy cylinders with diameters below 15 mm. Thus, the direct production of the bulk glassy alloy with a diameter of 30 mm by the suction casting method is important for the future development of bulk glassy alloys.

(Received November 14, 1995)

Keywords: bulk glassy alloy, zirconium base alloy system, suction casting, high speed casting, large glass-forming ability, glass transition, supercooled liquid region

I. Introduction

Since the discoveries of a series of glassy alloys with large glass-forming ability in Ln-Al-TM⁽¹⁾⁽²⁾, Mg-Ln-TM⁽³⁾⁽⁴⁾, Zr-Al-TM⁽⁵⁾⁽⁶⁾, Ti-Zr-TM⁽⁷⁾, Hf-Al-TM⁽⁸⁾, Ti-Zr-Al-Be-TM⁽⁹⁾ and Ti-Zr-Be-TM⁽¹⁰⁾ (Ln = lanthanide metals, TM = transition metals) systems, bulk glassy alloys have attracted rapidly increasing interest because of the importance in both the scopes of materials science and engineering application. Among the above-described alloy systems, the Zr-based glassy alloys in Zr-Al-Ni-Cu system seem to be particularly important for applications because neither reactive elements such as Ln and Mg nor toxic element of Be are not dissolved. Consequently, it is important to examine the maximum sample thickness for glass formation and the castability in the Zr-based alloy system by various kinds of casting processes with slow cooling rates. We have already reported⁽¹¹⁾ that a glassy alloy is formed in a cylindrical bulk form with a diameter of 16 mm by water quenching the molten alloy in the quartz tube and the precipitation amount of crystalline phase is slight even for the water-quenched bulk alloy ingot with a diameter of 20 mm. Simultaneously, the previous paper⁽¹¹⁾ has pointed out the possibility that a further improvement of the solidification method causes the formation of a bulk glassy alloy with a larger diameter above 20 mm. More recently, we have reported⁽¹²⁾ that the use of the suction casting method enables the production of a cylindrical Zr-Al-Ni-Cu glassy alloy with a di-

ameter of 15 mm and no appreciable voids are seen over the whole cross section. Thus, the suction method developed by the present authors is very attractive as a new production technique of bulk glassy alloys without appreciable voids. We have subsequently made the modification of the suction casting equipment so as to enable the production of a cylindrical bulk ingot with a diameter up to 30 mm. By using the modified suction casting equipment, we tried to produce bulk glassy Zr-based alloys in a cylindrical form with a diameter of 30 mm. Little has been reported about the production technique and production evidence of a bulk glassy alloy with a large diameter of 30 mm. This paper is intended to present the preparation of a bulk glassy Zr-Al-Ni-Cu alloy ingot with a diameter of 30 mm by the suction casting method and the thermal stability of the cast bulk glassy alloy.

II. Experimental Procedure

A $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy was used in the present study because the alloy has a wide supercooled liquid region reaching 90 K. The prealloyed ingot was prepared by arc-melting a mixture of pure metals in a purified argon atmosphere. The composition is given in nominal atomic percentage. From the prealloyed ingot, a cylindrical sample with a diameter of 30 mm and a length of 50 mm was prepared by sucking the molten alloy into a copper mold through suction force resulting from the difference in gas pressure between melting chamber and casting chamber. In the suction casting experiment, the prealloyed ingot of

200 g was remelted on a copper hearth by arc heating system in an argon atmosphere of 5.3 kPa. Immediately before casting, the piston with a diameter of 30 mm which was set at the center of the copper hearth for arc melting was moved at a high speed of 5.0 m/s and the molten alloy was simultaneously sucked into a copper mold by utilizing the sucking force which was generated by the rapid movement of the piston. The diameter of the piston was 30 mm and the casting velocity was evaluated to be approximately as high as 22.1 kg/s.

The structure of the as-cast cylindrical samples was examined by X-ray diffractometry and optical microscopy (OM) techniques. The OM observation was made on the transverse cross section which was etched for 30 s at room temperature in a 10% fluoric acid and 90% distilled water in volume. The thermal stability associated with glass transition and crystallization was measured at a heating rate of 0.67 K/s by differential scanning calorimetry (DSC). Vickers hardness was measured at room temperature with a Vickers microhardness tester with a load of 1 kg.

III. Results and Discussion

Figure 1 shows the outer surface and transverse cross section of the bulk $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy with a diameter of 30 mm and a length of about 50 mm prepared by the suction casting method. The cross sectional surface is in the etched state where a crystalline phase is observed, if it exists. Both the outer surface and the cross section have a highly white luster and no contrast corresponding to the precipitation of a crystalline phase is seen. The surface and cross sectional appearance indicates clearly that the surface and central regions consist only of a glassy phase without crystalline phase. Figure 2 shows the X-ray diffraction patterns taken from the central region in the transverse cross section. The diffraction patterns consist only of halo rings with the highest intensity at the wave vector ($K_p = 2\pi \sin \theta / \lambda$) of 25.11 nm^{-1} , indicating that a glassy phase is formed for the bulk sample. In order to confirm the absence of a crystalline phase over the whole sample, an optical micrograph taken from the central region in the transverse cross section is shown in Fig. 3. The featureless contrast over the whole micrograph indi-



Fig. 1 Outer surface appearance and cross sectional surface of a bulk $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ingot with a diameter of 30 mm prepared by the suction casting method.

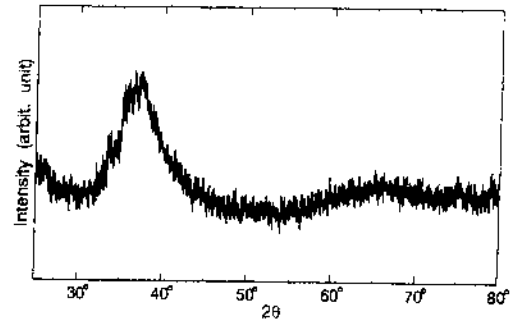


Fig. 2 X-ray diffraction pattern taken from the central region in the transverse cross section of the cast bulk $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ingot with a diameter of 30 mm.



Fig. 3 Optical micrograph revealing the transverse cross sectional structure of the cast bulk $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ingot with a diameter of 30 mm.

cates the formation of the glassy phase without appreciable crystalline phase. Besides, one can notice the absence of distinct cavity and hole which are ordinarily observed for cast samples. The absence seems to be an advantage of the suction casting method. It is therefore said that the present suction casting method is appropriate for the elimination of cavity and holes because of the solidification under a sucking force and the rapid solidification resulting from the fast movement of the sucked melt. The success of the bulk Zr-based glassy alloys without any crystalline phase allows us to expect that a glassy phase in the Zr-based system is produced even in a bulk form with diameters much larger than 30 mm by the use of the same suction casting method.

Figure 4 shows the DSC curve of the $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ sample taken from the central region of the cast ingot. The sample shows a distinct endothermic reaction due to the glass transition, followed by a supercooled liquid region and then an exothermic reaction due to crystallization. The glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_x) are measured to be 683 and 767 K, respectively, in agreement with those for the corresponding melt-spun glassy ribbon with a thickness of 30 μm . The data on the thermal stability suggest that the bulk glassy alloy does not have any appreciable difference in both alloy composition and atomic configuration, in comparison with the melt-spun glassy ribbon.

Figure 5 plots the T_g , $\Delta T_x (= T_x - T_g)$, heat of crystalli-

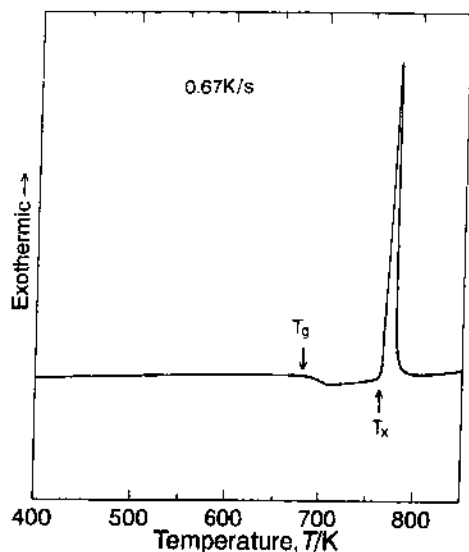


Fig. 4 Differential scanning calorimetric (DSC) curves taken from the central region of the cast glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ingot with a diameter of 30 mm.

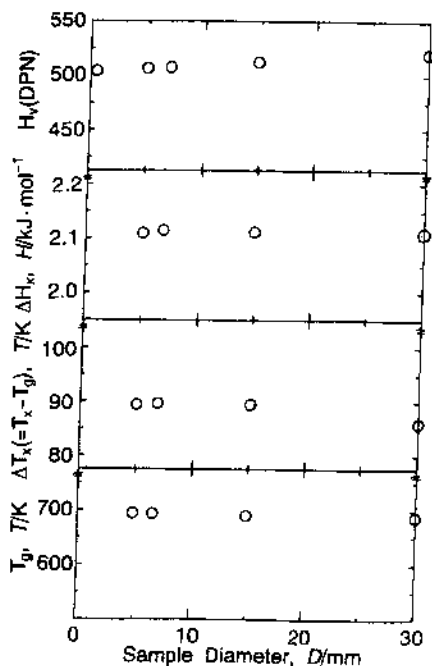


Fig. 5 The glass transition temperature (T_g), temperature interval of supercooled liquid region, $\Delta T_x (= T_x - T_g)$, heat of crystallization (ΔH_x) and Vickers hardness (H_v) as a function of sample diameter for the cast glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ specimens. The H_v values for the samples with diameters above 5 mm were measured in the central region.

zation (ΔH_x) and Vickers hardness number (H_v) as a function of sample diameter for the cast bulk $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ samples. The samples with diameters of 5 and 7 mm were prepared by the copper mold casting method and the sample with a diameter of 15 mm was made by the same suction casting method as that for the sample with a diameter of 30 mm. The T_g , ΔT_x , ΔH_x and H_v keep nearly constant values of about 690 K, 90 K, 2.11 kJ/mol and 515, respectively, even in the extremely

wide thickness range of 0.03 to 30 mm and no distinct changes in the thermal stability and hardness with sample thickness are recognized. The nearly constant values in the thermal stability and mechanical strength suggest that the glassy structure is analogous among the samples with the widely different thicknesses.

IV. Summary

A suction casting method in which the instantaneous casting was made by utilizing the sucking force was found to enable the production of a bulk glassy alloy with a diameter of 30 mm and a length of about 50 mm for a $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy with large glass-forming ability. The sucking force was generated by rapid movement of the piston which was set at the center of the copper hearth. The diameter of the piston was 30 mm and the moving speed was fixed to be 5.0 m/s. The resulting casting velocity is evaluated to be as high as 22.1 kg/s. No appreciable crystalline phase is observed on the outer surface and in the inner region. Furthermore, neither cavity nor hole is detected for the cast sample. Thus, the suction casting method is very useful for the suppression of a heterogeneous nucleation of a crystalline phase and casting defects such as cavity and hole. The thermal stability and Vickers hardness are nearly the same as those for the corresponding melt-spun glassy ribbon and cast bulk glassy alloys with diameters below 15 mm. The success of producing the bulk glassy alloy without difference in the thermal stability and mechanical strength in a bulk form with a diameter of 30 mm by the use of the suction casting method is very encouraging for the future development of bulk glassy alloys.

Acknowledgment

The authors are grateful to the Grant-in-Aid for Specially Promoted Research of The Ministry of Education, Science and Culture of Japan for support of this research.

REFERENCES

- (1) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30** (1989), 965.
- (2) A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990), 104.
- (3) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L2248.
- (4) A. Inoue, K. Kohinata, K. Ohtera, A. P. Tsai and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30** (1989), 378.
- (5) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990), 177.
- (6) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158** (1993), 473.
- (7) K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180** (1994), 692.
- (8) A. Inoue, N. Nishiyama, K. Amiya, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Lett.*, **19** (1994), 131.
- (9) A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180** (1994), 210.
- (10) A. Peker and W. L. Johnson: *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 2342.
- (11) A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993), 1234.
- (12) A. Inoue and T. Zhang: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 1184.

RAPID PUBLICATION

Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold

Akihisa Inoue and Tao Zhang

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-77, Japan

Bulk glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloys in a cylindrical form with a diameter up to 16 mm and a length of 70 mm were produced by sucking the molten alloy into a copper mold. The sucking force was generated from the rapid movement (5.0 m/s) of piston with a diameter of 16 mm which was set at the center of the copper mold. The sucking velocity was evaluated to be as high as 6.3 kg/s. Neither cavity nor hole is seen on the outer surface of the bulk glassy alloy and the glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_x) and supercooled liquid region defined by $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ are the same as those for the melt-spun glassy ribbon with a thickness of about 30 μm . Furthermore, there is no appreciable difference in T_g , T_x and ΔT_x over the whole cast sample. The tensile fracture strength is 1620 MPa which is comparable to the compressive strength. The fracture takes place along the maximum shear plane and the size of the veins is about ten times as large as that for the melt-spun glassy ribbon. The significant difference indicates that the deformation for the cast bulk alloy takes place over the thicker and wider region. Thus, the direct production of the bulk glassy alloy with good deformability by the suction casting method is important for the future development of bulk glassy alloys.

(Received June 6, 1995)

Keywords: bulk glassy alloy, zirconium base alloy system, suction casting, glass-forming ability, glass transition, supercooled liquid region, high mechanical strength

I. Introduction

Since the discovery of a series of glassy alloys with large glass-forming ability in the Ln-Al-TM⁽¹⁾⁽²⁾, Mg-Ln-TM⁽³⁾⁽⁴⁾, Zr-Al-TM⁽⁵⁾⁽⁶⁾, Ti-Zr-TM⁽⁷⁾, Hf-Al-TM⁽⁸⁾ and Ti-Zr-Be-TM⁽⁹⁾ (Ln = lanthanide metals, TM = transition metals) systems, glassy alloys have again attracted increasing interest because bulk glassy alloys are expected to be produced by direct solidification from the liquid phase. Furthermore, the new glassy alloys with large glass-forming ability have an extremely wide supercooled liquid region defined by the temperature difference between the glass transition temperature (T_g) and the onset temperature of crystallization (T_x) and the $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ value reaches about 130 K⁽¹⁰⁾ which is about twice as large as the largest values⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ for Pt- and Pd-based amorphous alloys. The existence of the wide supercooled liquid region is expected to enable the deformation into various shapes by utilizing viscous flow. The new fabrication processes of the formation of bulk glassy alloys by casting and the subsequent plastic deformation to the glassy alloys through viscous flow are highly attractive for materials science and engineering and seem to be promising for future development of the new glassy alloys. As the methods to produce bulk glassy alloys with a thickness above 10 mm, we have reported the following three methods: arc melting⁽¹³⁾, water quenching of the melt in a quartz tube⁽¹⁴⁾ and unidirectional zone melting

by the use of arc melting as a heat source⁽¹⁵⁾. In the subsequent study on the production of bulk glassy alloys with a thickness above 10 mm, we have succeeded in producing bulk glassy alloys in a cylindrical form with a diameter of 16 mm by sucking arc-melted liquid into a copper mold. This paper is intended to present the new production technique of producing the bulk glassy alloys and their structure, thermal stability and mechanical properties.

II. Experimental Procedure

A $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy was used in the present study because the alloy has a wide supercooled liquid region exceeding 80 K for metallic glassy alloys. The prealloyed ingot was prepared by arc-melting a mixture of pure metals in a purified argon atmosphere. The composition is given in nominal atomic percent. From the prealloyed ingot, a cylindrical sample with a diameter of 16 mm and a length of 70 mm was prepared by sucking the molten alloy into a copper mold through suction force resulting from the difference in gas pressure between melting chamber and casting chamber. In the suction casting equipment, the prealloyed ingot of 70 g was remelted by arc heating system in an argon atmosphere of 5.3 kPa. Immediately before casting, the piston with a diameter of 16 mm which was set at the center of the copper mold for arc melting was moved at a high speed of 5.0 m/s and the molten alloy was simultaneously sucked into a copper mold by

utilizing the sucking force which was generated by the rapid movement of the piston. The diameter of the piston was 16 mm and the casting velocity was evaluated to be approximately 6.3 kg/s.

The structure of the as-cast cylindrical samples was examined by X-ray diffractometry and optical microscopy techniques. The thermal stability associated with glass transition and crystallization was measured at a heating rate of 0.67 K/s by differential scanning calorimetry (DSC). Tensile strength was measured at room temperature by an Instron-type tensile testing machine at a strain rate of $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. The tensile specimen was prepared by mechanical cutting of the as-cast cylindrical ingot with a diameter of 16 mm and a length of 70 mm and the gauge dimension was 5 mm in diameter and 20 mm in length. The fracture surface appearance was examined by scanning electron microscopy (SEM).

III. Results and Discussion

Figure 1 shows the shape and outer surface appearance of the bulk $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ alloys with a diameter of 16 mm and a length of about 60 mm prepared by the suction casting method. All the outer surface has a highly white luster and no contrast corresponding to the precipitation of a crystalline phase is seen. The surface appearance indicates clearly that the surface region consists only of a glassy phase without any crystalline phase. Figure 2(a) and (b) show the X-ray diffraction patterns taken from the transverse and longitudinal cross sections, respectively. The diffraction patterns consist only of halo rings with the highest intensity at the wave vector ($K_p = 2\pi \sin \theta / \lambda$) of 25.11 nm^{-1} , indicating that a glassy phase is formed for the bulk sample. In order to confirm the absence of a crystalline phase over the whole sample, an optical micrograph taken from the middle region is shown in Fig. 3. Although the micrograph was taken after the deep etching in a 2% hydrofluoric acid and distilled water solution for 30 s at 303 K, no contrast revealing the precipitation of a crystalline phase is seen over the whole micrographs. Furthermore, one can notice the absence of

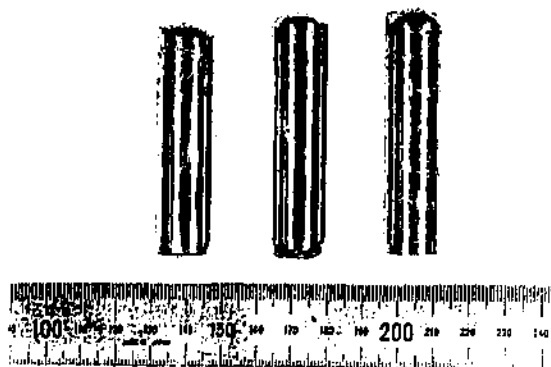


Fig. 1 Outer surface appearance of a $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ alloy produced by suction casting into a copper mold.

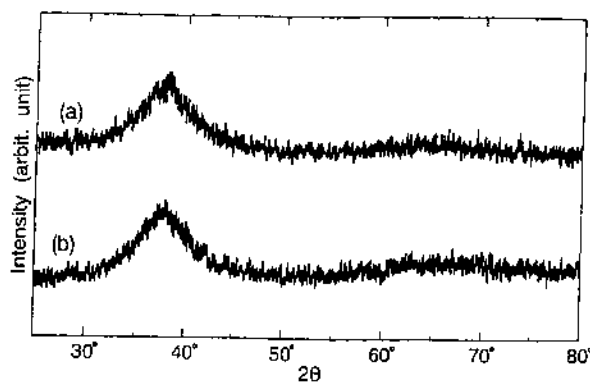


Fig. 2 X-ray diffraction patterns taken from the transverse (a) and longitudinal (b) cross sections of the cast $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ alloy with a diameter of 16 mm and a length of about 70 mm.

10 μm

Fig. 3 Optical micrograph taken from the middle region of the cast $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ alloy.

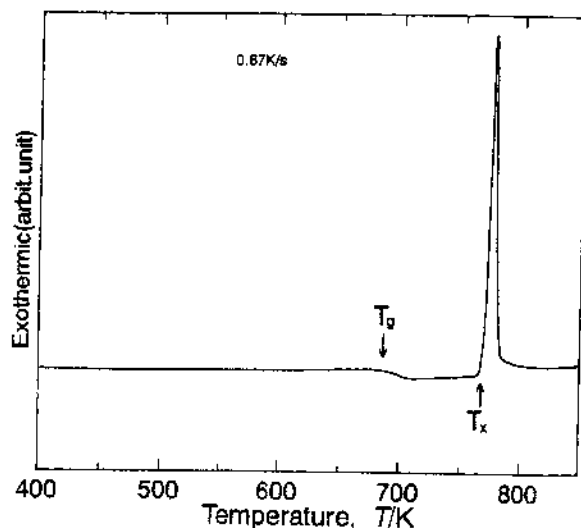


Fig. 4 Differential scanning calorimetric (DSC) curves taken from the middle region of the cast glassy $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ alloy.

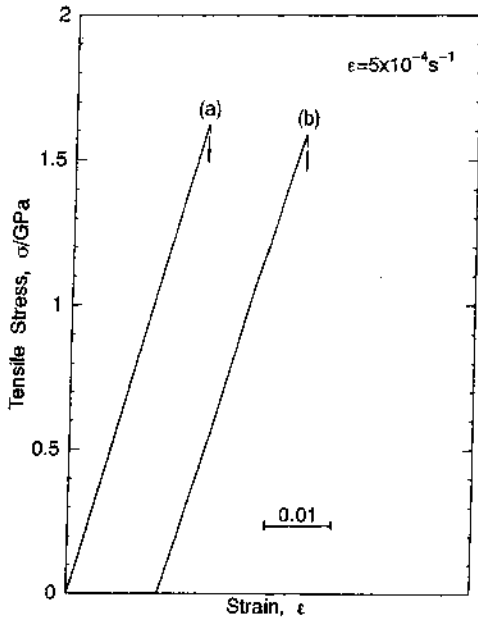


Fig. 5 Tensile stress-strain curves of the glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ specimens with a gauge dimension of 5 mm in diameter and 20 mm in length taken from the bottom (a) and top (b) regions in the cast ingot with a diameter of 16 mm and a length of about 70 mm.

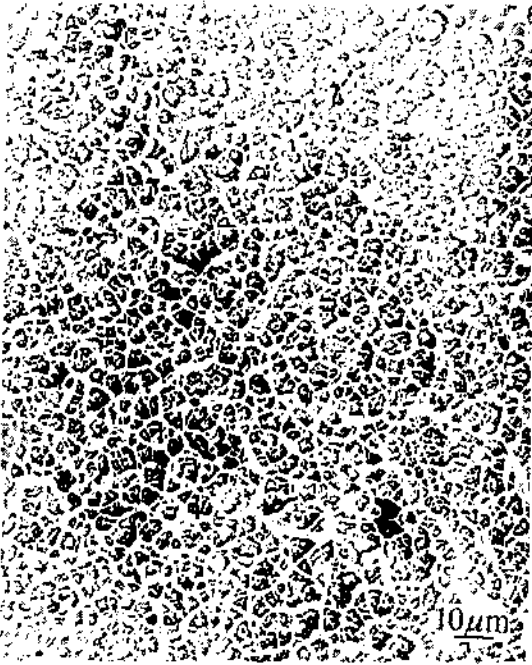


Fig. 6 Scanning electron micrograph of the tensile fracture surface of the cast glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy.

cavity and hole which are ordinarily observed for cast samples. The absence seems to be an advantage of the suction casting method. It is therefore said that the present suction casting method is appropriate for the elimination of cavity and holes because of the solidification under a

sucking force and the rapid solidification resulting from the fast movement of the sucked melt.

Figure 4 shows the DSC curve of the $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ sample taken from the same middle region as those shown in Fig. 3. The sample shows a distinct endothermic reaction due to the glass transition, followed by a supercooled liquid region and then an exothermic reaction due to crystallization. The T_g and T_x are measured to be 683 and 767 K, respectively, in agreement with those for the corresponding melt-spun glassy ribbon with a thickness of 30 μm . The data on the thermal stability suggest that the bulk glassy alloy does not have any appreciable difference in both alloy composition and atomic configuration, in comparison with the melt-spun glassy ribbon.

Figure 5(a) and (b) show the tensile stress-strain curves of the cast bulk $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ samples which were obtained from the bottom and top regions, respectively. The cast alloy exhibits the tensile strength of 1620 MPa for the sample taken from the bottom region and 1600 MPa for the sample taken from the top region. These strength values are almost comparable to the compressive strength of 1810 MPa. The fracture takes place along the maximum shear plane which is declined by about 45 degrees to the direction of tensile direction and the fracture surface consists of well-developed veins as shown in Fig. 6. The diameter of the veins is about ten times as large as that for the corresponding melt-spun ribbons. The significant difference indicates that the deformation of the cast alloy occurs over the much wider and thicker region as compared with that for the ribbon sample because of the large deformability for the present bulk alloy.

IV. Summary

A suction casting method in which the instantaneous casting was made by utilizing the sucking force was found to produce a bulk glassy alloy with a diameter of 16 mm and a length of about 70 mm for a $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy with large glass-forming ability. The sucking force was generated by rapid movement of the piston which was set at the center of the copper mold. The diameter of the piston was 16 mm and the moving speed was fixed to be 5.0 m/s. The resulting casting velocity is evaluated to be 6.3 kg/s. No appreciable crystalline phase is observed on the outer surface and in the inner region. Furthermore, neither cavity nor hole is detected for the cast sample. Thus, the suction casting method is very useful for the suppression of a heterogeneous nucleation of a crystalline phase and casting defects such as cavity and hole. The thermal properties of T_g , T_x and ΔT_x and mechanical strength are nearly the same as those for the corresponding melt-spun glassy ribbon. However, the size of the veins on the fracture surface is about ten times as large as that for the ribbon sample, indicating the extension of the deformation region. The success of producing the bulk glassy alloy with good ductility by the use of the suction casting method is very encouraging for the future development of bulk glassy alloys.

Acknowledgment

The authors are grateful to the Grant-in-Aid for Specially Promoted Research of The Ministry of Education, Science and Culture for support of this research.

REFERENCES

- (1) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30** (1989), 965.
- (2) A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990), 104.
- (3) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L2248.
- (4) A. Inoue, K. Kohinata, K. Ohtera, A. P. Tsai and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30** (1989), 378.
- (5) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990), 177.
- (6) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158** (1993), 473.
- (7) K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180** (1994), 692.
- (8) A. Inoue, N. Nishiyama, K. Amiya, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Lett.*, **19** (1994), 131.
- (9) A. Peker and W. L. Johnson: *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 2342.
- (10) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **32** (1991), 1005.
- (11) H. S. Chen: *Mater. Sci. Eng.*, **25** (1976), 151.
- (12) H. S. Chen: *J. Appl. Phys.*, **9** (1978), 3289.
- (13) A. Inoue and T. Zhang: *Metals*, (1994), No. 3, p. 47.
- (14) A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993), 1234.
- (15) A. Inoue, Y. Yokoyama, K. Shinohara and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **35** (1994), 923.

RAPID PUBLICATION

Preparation of 16 mm Diameter Rod of Amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Alloy

A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama[†],
K. Ohba^{††} and T. Masumoto

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980, Japan

Bulky amorphous alloys in a cylindrical shape with diameters up to 16 mm were found to form by water quenching a $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ melt in a quartz tube. The amorphous phase of this alloy has the widest temperature interval of supercooled liquid region before crystallization. The glass transition temperature, crystallization temperature and Vickers hardness for the bulky amorphous alloy with a diameter of 16 mm are 625 K, 750 K and 465, respectively, being nearly the same as those for the corresponding melt-spun ribbon with a thickness of 30 μm . The extremely large glass-forming ability is presumably due to a combination of significantly different atomic size ratios among the constituent elements and the necessity of redistribution of Al for the progress of crystallization. The finding of the extremely large glass-forming ability has a very important implication because it demonstrates the possibility of bulk amorphous alloy production by conventional casting processes.

(Received August 20, 1993)

Keywords: glass-forming ability, zirconium base alloy, bulky amorphous alloy, water quenching, low critical cooling rate

I. Introduction

The search for new amorphous alloys with large glass-forming ability which enables the production of a bulky amorphous sample is quite important from materials science and engineering points of view. The glass-forming ability has a strong correlation with the stability of supercooled liquid against nucleation and growth reactions of a crystalline phase. There is a clear tendency for the glass-forming ability to increase with an increase in the temperature interval of the supercooled liquid region before crystallization for metallic amorphous alloys⁽¹⁾. This tendency implies the importance of the search of an amorphous alloy with a wide supercooled liquid region before crystallization in the search of new amorphous alloys with larger glass-forming ability. Recently, we have reported that a supercooled liquid region above 90 K, which is wider than that for any other metallic amorphous alloys reported up to date, is obtained for amorphous alloys in the La-Al-Co-Ni-Cu⁽²⁾ and Zr-Al-Ni-Cu⁽³⁾ systems. The widest temperature interval of the supercooled liquid region defined by the difference between glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c) has been reported to be 127 K for $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ ⁽³⁾. It is reasonable to expect for the La- and Zr-based amorphous alloys to have an extremely

large glass-forming ability which is superior to that of Pd- and Pt-based amorphous alloys which are previously known⁽⁴⁾ to have a large glass-forming ability. More recently, we have performed a series of studies on the formation of bulky amorphous alloys by using various casting techniques such as water quenching of a melt in a quartz tube⁽⁵⁾, metallic mold casting⁽²⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ and high-pressure die casting⁽⁸⁾⁽⁹⁾. The application of the water quenching technique to the Zr-Al-Ni-Cu alloy with the widest supercooled liquid region was found to cause the formation of bulky amorphous alloys in a cylindrical shape with a diameter of 16 mm. This paper is intended to examine the critical cooling rate for formation of an amorphous phase as well as the structure, thermal stability and hardness for the cylindrical Zr-Al-Ni-Cu amorphous alloys with diameters of 10 and 16 mm and to investigate the possibility of producing a bulky amorphous alloy with a much larger cross-section.

II. Experimental Procedure

A quaternary alloy with composition $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ was used in the present study because the amorphous alloy with this composition had the widest supercooled liquid region before crystallization. The ingot was prepared by arc-melting a mixture of pure metals in a purified argon atmosphere. The composition is nominally expressed in atomic percent. From the master alloy ingot, cylindrical samples with a length of 150 mm and different diameters ranging from 5 to 16 mm

[†] On leave from Teikoku Piston Ring Co., Ltd., Okaya 394, Japan.

^{††} Graduate Student, Tohoku University.

were prepared by quenching the molten alloy in a quartz tube into flowing water. The amorphicity of the quenched cylindrical bulks was examined by X-ray diffraction and optical microscopy. Thermal stability associated with the sequential structural change in amorphous solid, glass transition, supercooled liquid and crystallization was measured at a heating rate of 0.67 K/s with a differential scanning calorimeter (DSC). The microstructure in the transverse cross section of the quenched cylindrical samples was also examined in an etched state by optical and scanning electron microscopy (OM, SEM). The etching was made for 30 s at 300 K in a hydrofluoric acid solution which was diluted with distilled water.

III. Results and Discussion

It has been reported⁽¹⁰⁾ that the critical cooling rate for formation of an amorphous phase, R_c , can be evaluated by measuring the change in the onset temperature of solidification, T_{xc} with cooling rate. Figure 1 shows the DTA curve of the Zr-Al-Ni-Cu amorphous alloy in a ribbon form of a thickness of 30 μ m produced by melt spinning. The offset temperature for fusion, T_L , upon heating at a constant rate of 0.33 K/s as well as T_{xc} upon cooling at different rates, R , can be accurately determined by differential thermal analysis. It is seen that T_{xc} decreases from 1135 to 1111 K with increasing cooling rate from 0.17 to 0.67 K/s. Based on the DTA data, R_c has been reported⁽¹⁰⁾ to be evaluated from the following equation:

$$\ln R = \ln R_c - b / (T_L - T_{xc})^2.$$

Here, b is a constant. R_c , thus determined, is 1.5 K/s for

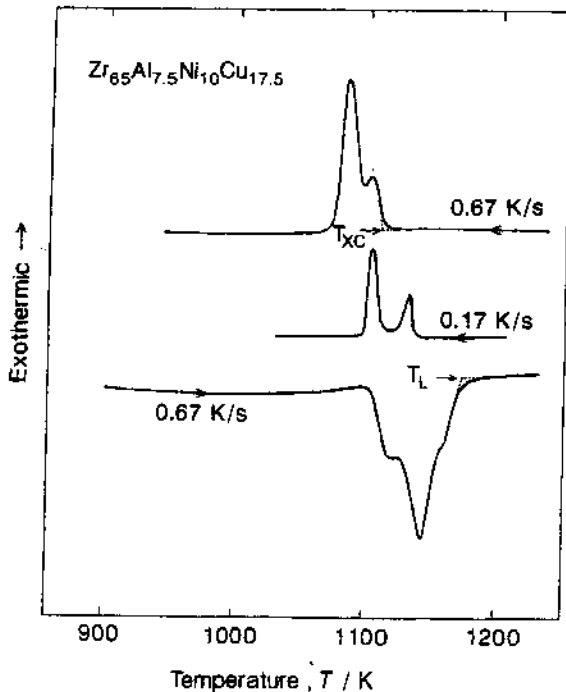


Fig. 1 Differential thermal analytical (DTA) curves of a $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy.

the Zr-Al-Ni-Cu alloy. This R_c value is much lower than that (87 K/s)⁽¹¹⁾ for $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ with the wide supercooled liquid region of 69 K. The extremely low R_c value indicates the possibility of producing a bulky amorphous alloy with a thickness above 10 mm by casting, when the inhomogeneous nucleation of a crystalline phase is suppressed.

Figure 2 shows the external appearance of the cylindrical $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy samples with diameters of 10 and 16 mm and a length of 150 mm which were prepared by water quenching. These bulk alloys have a good luster typical for metallic amorphous alloys and no distinct contrast revealing the precipitation of a crystalline phase is seen for any of the samples, indicating the formation of an amorphous structure even for the cylindrical sample with the large diameter of 16 mm. Figure 3 shows the X-ray diffraction patterns of the cylindrical alloys with diameters of 10 and 16 mm. The patterns consist only of broad peaks for both the samples and no diffraction peaks corresponding to crystalline

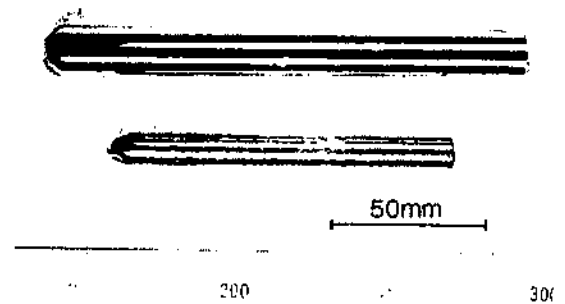


Fig. 2 External surface appearance of an amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy in a cylindrical form with diameters of 10 and 16 mm and a length of 150 mm.

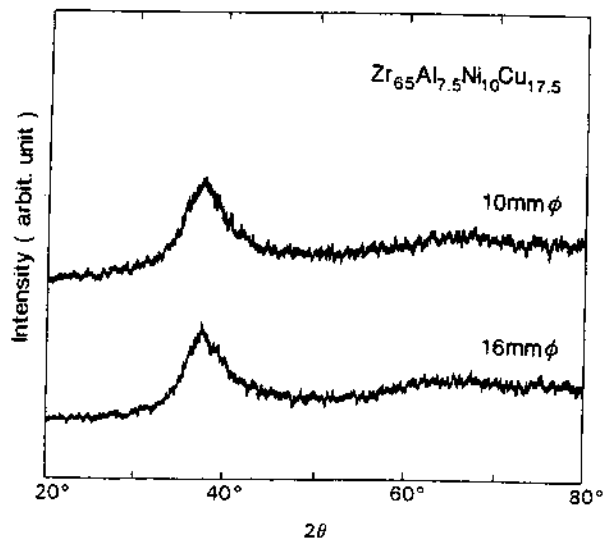


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the cylindrical $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloys with diameters of 10 and 16 mm.

phases are seen.

In order to confirm whether or not the bulky amorphous alloys consist only of an amorphous single phase, etched transverse cross sections were examined by OM. As shown in Fig. 4, most part of the cross-sectional areas are occupied by featureless contrast, indicating that the bulk alloys consist of an almost completely amorphous phase. This is consistent with the results obtained by X-ray diffractometry. However, a number of dark spots with a size below $10\ \mu\text{m}$ and several bright regions with a size of about 20 to $50\ \mu\text{m}$ are seen in the cross section, indicating that a small amount of crystalline phases may have precipitated rather homogeneously.

Figure 5 shows the DSC curves of the cylindrical $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous samples with diameters of 10 and 16 mm, along with the data of the melt-spun amorphous ribbon. T_g and T_x are 627 and 751 K, respectively, for the 10 mm cylinder and 625 and 750 K, respectively, for the 16 mm cylinder, being nearly the same as those (622 and 749 K) for the melt-spun ribbon. These results indicate that there is no distinct difference in the amorphous structure between the cylindrical amorphous alloys and the melt-spun ribbon, in spite of the significant difference in the sample thickness. Furthermore, the rather good agreement of the thermal properties also implies that the small precipitates do not have any ap-

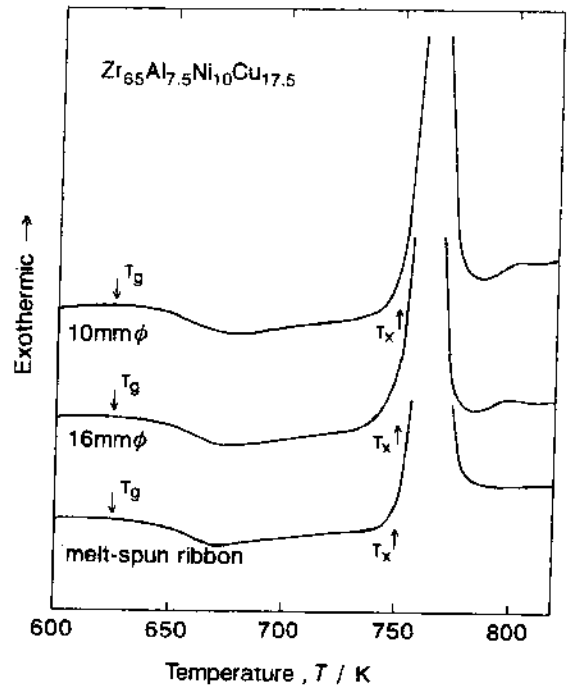


Fig. 5 DSC curves of the cylindrical $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous alloys with diameters of 10 and 16 mm. The data of the melt-spun ribbon are also shown for comparison. T_g values determined from the thermograms shown in Fig. 6 are marked with arrows.

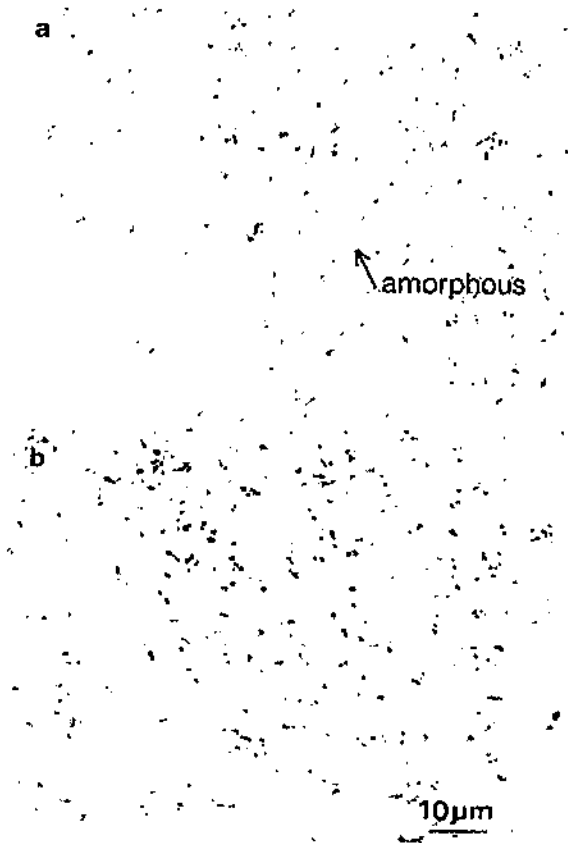


Fig. 4 Optical micrographs revealing the etched cross-sectional structure of the cylindrical $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous alloys with diameters of 10 mm (a) and 16 mm (b).

preciable harmful influence on the acceleration of the nucleation and growth reactions of a crystalline phase from the supercooled liquid state.

Although no distinct difference in T_g and T_x is seen between the bulky amorphous alloys and the melt-spun amorphous ribbon, it is expected that the heat of structural relaxation (ΔH_r), which is more sensitive to cooling rate changes significantly for both the samples. Figure 6 shows the thermograms of the cylindrical Zr-Al-Ni-Cu amorphous alloys with diameter of 10 and 16 mm, along with the data on the melt-spun ribbon. ΔH_r , defined by $\int \Delta C_p (= C_{p,s} - C_{p,a}) dT$ where $C_{p,s}$ and $C_{p,a}$ are the heat capacities of the relaxed and as-quenched amorphous phases, respectively, is measured to be 89 J/mol for the 10 mm cylinder, 56 J/mol for the 16 mm cylinder and 1340 J/mol for the ribbon and decreases in the order of ribbon \gg 10 mm cylinder $>$ 16 mm cylinder. It can therefore be said that the cooling rate in the temperature range below T_g is much lower for the cylindrical samples. The Vickers hardness (H_v) is 465 for the 16 mm cylinder and 435 for the melt-spun ribbon. The slightly higher H_v value for the cylinder is mainly due to the formation of a more relaxed amorphous structure resulting from the lower cooling rate.

The maximum diameter (16 mm) for formation of the amorphous cylinder is about three times as large as the maximum thickness ($5.3\ \text{mm}$)⁽¹¹⁾ for $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ which has previously been reported to be the largest value for metallic amorphous alloys. The extremely large glass-forming ability which enables the formation of an amor-

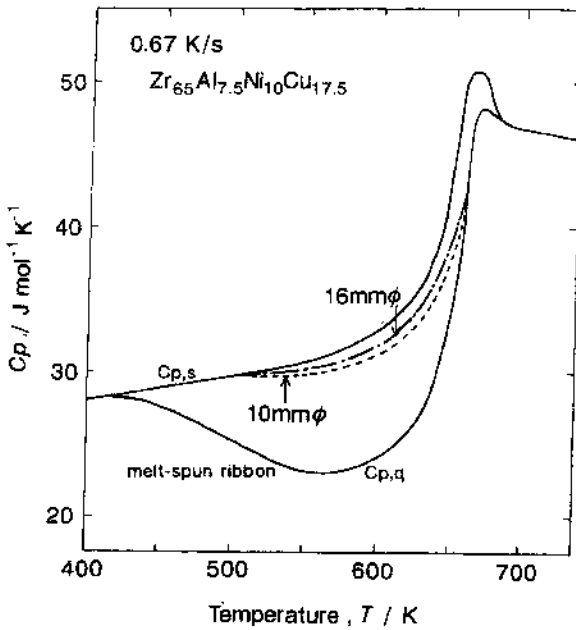


Fig. 6 The thermograms of the cylindrical $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloys with diameters of 10 and 16 mm. The data of the melt-spun ribbon are also shown for comparison.

phous phase even at very low cooling rates for the Zr-Al-Ni-Cu alloy has been interpreted⁽¹⁾ to be due to the combination of the three factors of significantly different atomic size ratios among the constituent elements, large negative heat of mixing and the necessity of distinct redistribution of Al for the progress of crystallization.

IV. Summary

The $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy had the extremely low

critical cooling rate (R_c) of 1.5 K/s and bulky amorphous Zr base alloys in a cylindrical shape with diameters up to 16 mm and a length of 150 mm were formed by water quenching. It is therefore concluded that the Zr-Al-Ni-Cu amorphous alloy with the widest supercooled liquid region reported previously by the present authors has an extremely large glass-forming ability. Finally, it is important to report that a cylindrical Zr-Al-Ni-Cu sample with a diameter of 30 mm and a length of 150 mm also contains an amorphous phase in the as-quenched state, in addition to a crystalline phase. Accordingly, the suppression of inhomogeneous nucleation of the crystalline phase is expected to cause the formation of a mostly single amorphous phase even for the bulk sample with a much larger thickness than 16 mm.

REFERENCES

- (1) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158** (1993), 473.
- (2) A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993), 531.
- (3) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **32** (1991), 1005.
- (4) H. S. Chen: *Rep. Prog. Phys.*, **3** (1980), 353.
- (5) A. Inoue, K. Kita, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30** (1989), 722.
- (6) A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S. G. Kim and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **32** (1991), 609.
- (7) A. Inoue, T. Saito, H. Yamamoto and T. Masumoto: *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** (1993), 946.
- (8) A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **33** (1992), 937.
- (9) A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, N. Nishiyama and T. Masumoto: *Amorphous Metallic Materials III*, ed. by P. Duhaj, Trans Tech Publications, Switzerland, (1993), p. 147.
- (10) G. Fonteneau, A. Bouaggad and J. Lucas: *Proc. 4th Int. Symposium Halide Glasses*, Monterey, CA, (1987), p. 72.
- (11) A. J. Drehrman, A. L. Greer and D. Turnbull: *Appl. Phys. Lett.*, **41** (1982), 716.

Production of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ Glassy Alloy Rod of 30 mm in Diameter by a Cap-Cast Technique

Yoshihiko Yokoyama¹, Enrico Mund², Akihisa Inoue¹ and Ludwig Schultz²

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira, Aobaku, Sendai 980-8577, Japan

²IFW Dresden, Institute for Metallic Materials, P.O. Box 270116, D-01171 Dresden, Germany

In order to produce bulk glassy alloys with diameters above 1 cm, various cast techniques have been developed. The maximum diameter of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ alloy achieved was 16 mm by the copper metallic mold cast technique and 20 mm by the tilt cast technique. In order to produce a much larger sized bulk glassy alloy, a cap-cast technique, leading to the achievement of a higher cooling rate even in an upper region, was developed through the modification of the tilt casting technique. This paper presents the production of a glassy $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ alloy rod with a diameter of 30 mm. [doi:10.2320/matertrans.MRP2007164]

(Received July 12, 2007; Accepted October 9, 2007; Published November 25, 2007)

Keywords: bulk glassy alloy, large scale rod, cap casting, high purity alloy

1. Introduction

Since the first synthesis of Zr-based bulk glassy alloy (BGA)¹⁾ in 1990, a variety of Zr-based BGAs have been reported¹⁻⁶⁾ by modification of alloy composition. Especially, Zr-TM-Al (TM: Ni, Cu, Pd, Nb, Ti) bulk glassy alloys have an outstanding advantage to realize high strength of over 2 GPa, high fracture toughness of over 100 MPa·m^{1/2} and high fatigue limit over 1 GPa.⁷⁻⁹⁾ Thus, the Zr-based bulk glassy alloys have been characterized to be new typical as cast state alloys with high performance for industrial application. Furthermore, since neither grain boundary nor crystalline anisotropy is recognized in the glassy alloy, the alloys have very smooth surface on nano-meter scale.¹⁰⁾ In addition, the Newtonian flow of super cooled liquid has enabled to high level of nano-meter scale imprintability.¹¹⁾ The most appropriate application field of bulk glassy alloys seems to be small size of parts in high-performance machines.¹²⁾

Inoue *et al.* have succeeded in the industrial applications of Zr-based BGAs for micro geared motor¹⁰⁾ and pressure sensor.¹³⁾ It is confirmed that the performances of these industrial parts are much higher in comparison with those of crystalline alloys. The $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ BGA,¹⁴⁾ which has been named as Inoue alloy in the world, exhibits high glass-forming ability, high toughness, high strength, high resiliency and high reliability. It is known that industrial applications of the Zr-based BGA have been extended to golf clubs,¹⁵⁾ optical parts,¹⁶⁾ pressure sensors¹³⁾ and so on. Based on high glass-forming ability of this alloy, the critical diameter size is estimated to be 16 mm by the conventional metallic mold cast technique. This study aims to investigate an improved cast process for the production of large scale $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ BGA.

2. Experimental Procedure

A quaternary $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ alloy ingot was prepared by arc melting the mixture of pure Zr, Cu, Ni and Al elements in an argon atmosphere. To minimize the oxygen effect, pure Zr metal with low oxygen content (less than 45 mass ppm) was

used for the preparation of the master alloy. The purity of these metals; Zr(+Hf), Cu, Ni and Al were 99.99 mass%, 99.999 mass%, 99.99 mass% and 99.999 mass%, respectively. The alloy ingots were completely remelted, and cast into cylindrical rod samples with diameters from $\phi 16$ mm to $\phi 30$ mm by a modified cap-casting method, as shown in Fig. 1. The cap-cast technique was designed to obtain high cooling rate even at the upper part of cast specimen. The cast structure was examined by scanning electron microscopy (SEM), and the compositions of the quenched samples were determined with an electron probe microanalyzer (EPMA). The phase identification of the cast samples was performed by X-ray diffractometry. Oxygen concentration of the bulk glassy alloys was measured by a helium carrier fusion-infrared absorption. Microscopic cast structures were examined by transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) using a JEOL 4000 FX. TEM samples were prepared by an electrolytic polishing machine using nitric methanol (30 vol% HNO₃) at about 250 K.

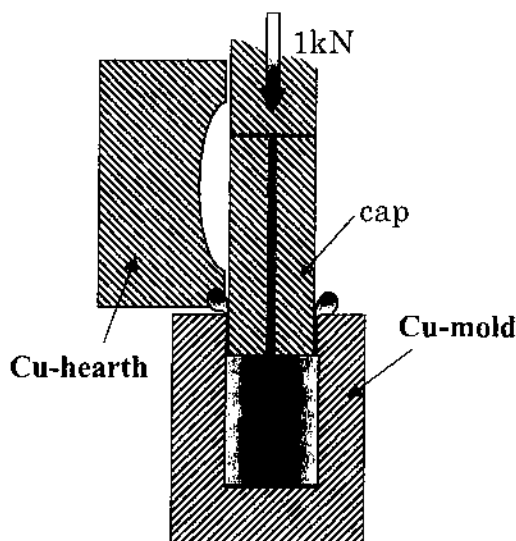


Fig. 1 Schematic illustration of a newly designed cap-cast technique.

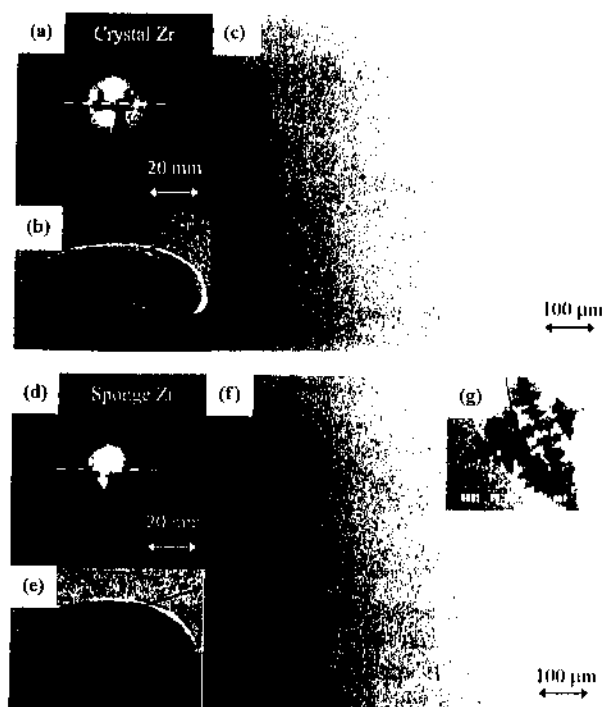


Fig. 2 Outer appearance of (a, d) arc-melted ingots, (b, e) cross sectional images, (c, f) magnified SEM images of glassy region of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 25 g ingots. (g) Magnified SEM image of τ_3 -crystalline inclusion in $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ ingot. (a, b, c): high purity type ingot including about 150 mass ppm oxygen. (d-g): low purity type ingot including about 1500 mass ppm oxygen.¹⁷⁾

3. Results and Discussion

As the first step for fabrication of large-sized $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ BGAs, the purity and homogeneity of the master alloys were investigated. We observed the surface morphology of the as-solidified master alloys because the master alloy is frequently observed vitrification and then metallic luster of the surface is associated with the degree of vitrification of master alloy. If the quality of master alloy is not sufficient a well shining vitrified surface cannot be recognized.¹⁷⁾ In this study, raw materials were carefully purified to achieve a large-sized $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ BGA. Figure 2(a) shows an outer view of the $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ master alloy with mirror like surface, and (b) and (c) shows the cross sectional optical micrograph (OM) and SEM images, respectively, indicating the formation of a single glassy phase in the half topside of master alloy. Here, it is important to point the difficulty of producing the master alloy with good luster in the case of the increased oxygen concentration of about 1500 mass ppm, as shown in Fig. 2(d). Figure 2(e) and (f) show OM and SEM images for a master alloy with more than 1500 mass ppm oxygen concentration. Vitrification of the master alloy was started during unidirectional solidification of columnar structure with B2 structure, which was transformed to martensitic B19' and other phases after solidification.¹⁷⁾ Although the cross sectional OM image shows the distinct interface between the columnar and the glassy phase regions, the glassy phase region includes fine τ_3 -

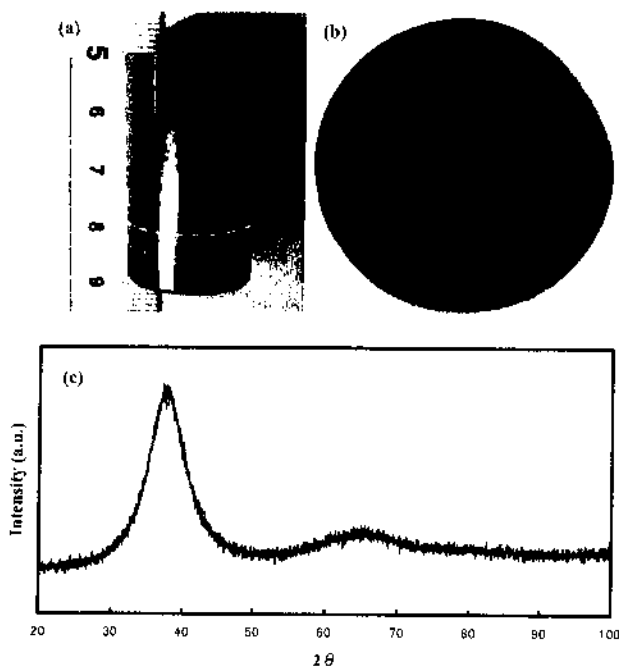


Fig. 3 Outer appearance of (a) cast rod, (b) cross sectional image along dotted line and (c) X-ray diffraction pattern of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ tilt-cast glassy rod with a diameter of 20 mm.

crystalline phase, which cannot be observed in the high-purity master alloy. The precipitation of crystalline τ_3 -phase¹⁸⁾ is strongly dependent on oxygen content in master alloy. Therefore, we used only the high-purity type master alloy in the subsequent study.

Figure 3(a) shows an outer surface of the cast $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ bulk glassy alloy of 20 mm in diameter. Besides, Fig. 3(b) shows an OM image of the cross section, which is located at 10 mm from the bottom side of the cast rod. Neither, crystalline inclusion nor void is seen in the cross section. The X-ray diffraction pattern shown in Fig. 3(c) consists only of distinct halo peaks indicating the formation of a high quality of glassy phase in the cast alloy. We further examined the possibility of producing the larger sized glassy alloy. As shown in Fig. 4(a), we succeeded in producing a larger sized glassy alloy rod of 30 mm in diameter by the cap cast technique. Figure 4(b) shows the absence of crystalline inclusion over the cross sectional area at the site of 10 mm from the bottom side. The X-ray diffraction pattern of the cross section shown in Fig. 4(c) is also composed of no Bragg peaks implying the formation of the single glassy phase. Figure 5 shows a HRTEM image of the $\phi 30$ mm cast rod sample. The HRTEM was cut from the center area at the site of 10 mm from the bottom side corresponding to the site of Fig. 4(b). The HRTEM image shows typical maze-like contrast of a glassy single structure and no appreciable fringe marks is seen even on nanometer scale. The X-ray diffraction pattern as well as the HRTEM image reveals that the cast $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ BGA of 30 mm in diameter consists only a single glassy phase. However, there is a possibility of the structural deviation in such a large sized cast glassy alloy. We are trying to clarify the nanoscale structural deviation over the whole cast sample even at present.

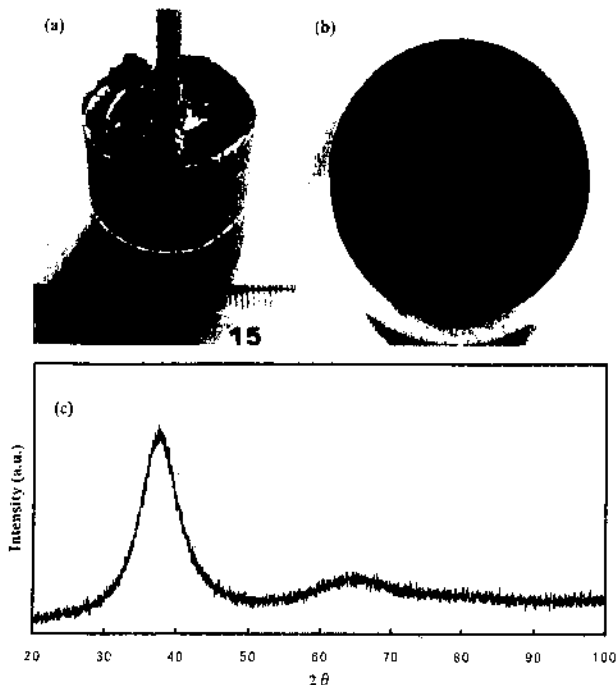


Fig. 4 Outer appearance of (a) cast rod, (b) cross sectional image along dot line and (c) X-ray diffraction pattern of the $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ glassy rod ($\phi 30$ mm) prepared by the cap-cast method.

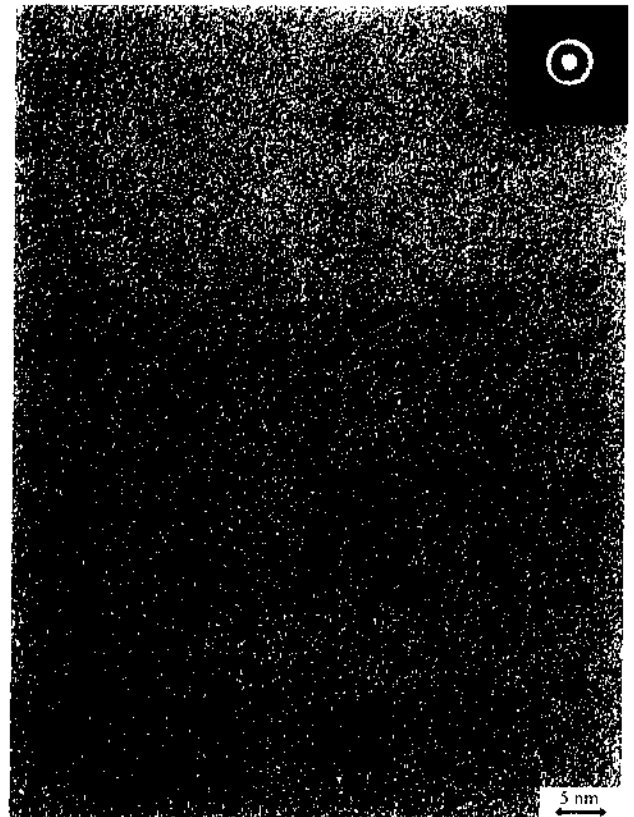


Fig. 5 HRTEM image and selected area diffraction pattern of the cap-cast $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ alloy glassy rod ($\phi 30$ mm).

4. Summary

In order to produce a large sized cast Zr-based glassy alloy, we designed a cap cast technique. The results obtained are summarized as follows.

- (1) The purity of alloy component was an important factor to produce the large sized cast alloy and the decline in the purity caused the precipitation of τ_3 intermetallic compound.
- (2) We produced a $Zr_{55}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$ glassy alloy rod of 30 mm in diameter by the cap-cast technique, though the critical size of $Zr_{55}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$ glassy alloy rod was 20 mm by the conventional cast technique.

Acknowledgement

This research was funded in part by Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area (Materials Science of Bulk Metallic Glasses) and Grant-in-Aid for Exploratory Research from the ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, and NEDO (the New Energy and Industrial Technology Development Organization).

REFERENCES

- 1) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans.* **31** (1990) 177–183.
- 2) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans.* **32** (1991) 1005–1010.
- 3) A. Inoue, T. Shibata and T. Zhang: *Mater. Trans.* **36** (1995) 1420–1426.
- 4) A. Pecker and W. L. Johnson: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2342–2344.
- 5) A. Inoue, Y. Yokoyama, Y. Shinohara and T. Masumoto: *Mater. Trans.* **35** (1994) 1234–1237.
- 6) A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto: *Mater. Trans.* **34** (1994) 923–926.
- 7) Y. Yokoyama and A. Inoue: *Mater. Trans.* **48** (2007) 1282–1287.
- 8) Y. Yokoyama, P. K. Liaw, R. A. Buchanan and A. Inoue: *Mater. Trans.* **47** (2006) 1286–1293.
- 9) K. Fujita, A. Okamoto, N. Nishiyama, Y. Yokoyama, H. Kimura and A. Inoue: *J. Alloys and Compounds* **434–435** (2007) 22–27.
- 10) M. Ishida, H. Takeda, D. Watanabe, K. Amiya, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Saotome and A. Inoue: *Mater. Trans.* **45** (2004) 1239–1244.
- 11) Y. Saotome, K. Imai, S. Shioda, S. Shimizu, T. Zhang and A. Inoue: *Intermetallics* **10** (2002) 1241–1247.
- 12) Y. Saotome, S. Miwa, T. Zhang and A. Inoue: *J. Mater. Proc. Tec.* **113** (2001) 64–69.
- 13) N. Nishiyama, K. Amiya and A. Inoue: *Mater. Sci. & Eng. A* **449** (2007) 79–83.
- 14) A. Inoue: *Acta Mater* **48** (2000) 279–306.
- 15) H. Kakiuchi, A. Inoue, M. Onuki, Y. Takano and T. Yamaguchi: *Mater. Trans.* **42** (2001) 678–681.
- 16) M. Ishida, T. Uehara, T. Arai, H. Takeda, T. Yamaguchi, T. Taniguchi, T. Katsumi, M. Kobayashi and H. Ofune: *Intermetallics* **10** (2002) 1259–1263.
- 17) Y. Yokoyama, H. Fredriksson, H. Yasuda, T. Yamasaki and A. Inoue: *Mater. Trans.* **48** (2007) 1363–1372.
- 18) Y. Yokoyama, T. Shinohara, K. Fukaura and A. Inoue: *Mater. Trans.* **45** (2004) 1819–1823.

1. 投書内容の「研究活動関係」に係る論点整理及び結果

対象論文

- ①Thermal and Mechanical Properties of Ti-Ni-Cu-Sn Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization
By Tao Zhang and Akihisa Inoue : Mater. Trans., Vol.39(1998), 1001-1006.
- ②Fabrication of Bulk Glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Alloy of 30 mm in Diameter by a Suction Casting Method
By Akihisa Inoue and Tao Zhang : Mater. Trans., Vol.37(1996), 185-187.
- ③Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold
By Akihisa Inoue and Tao Zhang : Mater. Trans., Vol.36(1995), 1184-1187.
- ④Preparation of 16mm Diameter Rod of Amorphous $Zr_{55}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Alloy
By A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto : Mater. Trans. JIM, Vol. 34(1993), 1234-1237.

(1) 再現性

- ①-④ 追試した複数の研究者間（井上氏の研究グループを含む）では、結果が再現できないとして内容に疑問がもたれている。
- ④-⑧ 本論文の特徴は、Title や Abstract では直径 16 mm のバルク（金属）ガラスが出来たと報告しているが、本文では the bulk alloys consist of an almost completely amorphous phase という表現を使っている。（②及び③の論文は、この④の論文の課題が解決したと解釈できる）
- ⑧ 指摘が幾つかの研究グループから独立にだされたにもかかわらず、本学トップはこの 10 年間全く説明していない。研究者責任が著しく欠如している。
- ・「井上が報告した $Zr_{55}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金については（井上らと同様な条件で実験）、直径 4mm 以下でのみアモルファスが確認できた → 直径 16mm サイズの大きなアモルファスはできない。」（1996年ドイツベルリングループ）
 - ・「井上らが最高のガラス形成能を示すと報告した $Zr_{55}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金、同一冷却条件で実験した試料において、表面層 1mm 以下でのみアモルファスであることが認められた → 直径 16mm サイズの大きなアモルファスはできない。」（1996年フランスグループ）
- ※ 通常、材料分野では、新しい材料が発見できた場合、その材料について機械的性質、電気的性質などの種々の特性を測定して報告する。

●93 年の直径 16mm の論文は、急冷法により結晶が均質に混じったガラス相が形成する（光学顕微鏡写真として明示）事を示しているものであり、疑義は誤解であり、その後表現を訂正していることを確認した。当時は結晶が分散するような材料については大きな関心がなかったため、その後、同材料について種々の特性を測定することがなかったとの当事者からの説明は合理的であると判断した。

●バルクアモルファス合金の作製には、多様な因子が関与しているとともに日進月歩の高度な技術並びに蓄積したノウハウ等が必要であり、試料の作製法並びに作成技術におけるノウハウの違いが結果に

大きな相違をもたらすことは容易に想像でき、このことが他のグループが再現出来ない大きな要因であると判断した。

- アモルファス単相とアモルファス+結晶混相材との明瞭な区別が求められるようになったのは、2001年以降であり、1980-1990年代後半頃までのアモルファス合金の特許申請においては、アモルファス+結晶混相材であってもアモルファス合金と定義することは問題ないと判断した。
- 一般に、物質・材料創製分野においては必ずしも関与因子の完全な把握が研究者自身によってもなされていないことも多く、試行錯誤的な手法開発も相俟って、研究者間での再現性に自ずと相違が生じて来る場合がある。また研究者においても、主要制御因子の把握が不十分な場合には、その再現性が確率的にならざるを得ない場合もある。最先端の物質・材料創製においては、それを実現するための合金組成の発見及びそれらの材料作製技術の学術・技術の高度な専門性・先端性と多くのノウハウの集積として生み出されてきているものである。このような研究開発の背景のもとでは、学術的議論の深化を行うことなく他者による再現性の有無のみに基づいてその真偽を問うことは適切ではないと思料する。

(2) 微細結晶の存在

- ②-a 追試した複数の研究者間では、微細な結晶が現れてこの結果は再現できないとの疑問もたれている。
- ②-b 本論文には、ガラス形成の可否確認に使われる X 線回折パターン (XRD) が示されているが、詳細にみると微細結晶の存在を暗示する兆候が認められる (オリジナルデータの確認が不可欠)。
- ④-a 本論文で示されている、ガラス形成の可否確認に使われる X 線回折パターン (XRD) は、②の論文の場合と同様に、詳細にみると微細結晶の存在を暗示する兆候が認められる。とくに直径 16 mm のサンプルの結果。

- 論文の内容は、組織写真をしめして微細結晶の存在を認めた記載となっていることを確認し、投書により指摘された事項は疑義にあたらないと判断した。

(3) X線回折パターン

- ①-b ガラス形成の可否確認には、通常 X 線回折パターン (XRD) が示されるが、本論文では急冷リボンの XRD は示されているが、なぜかバルクガラスの XRD は示されていない。
- ③-a 本論文では、ガラス形成の可否確認に使われる X 線回折パターン (XRD) が、直径方向と長さ断面方向 (70 mm の中のどこか 1 ヶ所と思われる) について示されている。ただし、合金組成に依存するが、薄帯状のリボンサンプルでも、サンプルの場所による違いやサンプル製造ランゴとの違いが認められるという金属ガラスの常識から、長さ 70 mm の長さ方向断面の複数の場所について、ガラス形成の可否確認を行うことが研究者の良識と思われるが、それは実行されていない。
- ④-b 本論文では 150 mm (15 cm) の長さ方向断面の X 線回折パターンが示されておらず、もちろん長さ方向断面の複数の場所について、ガラス形成の可否確認を行っていない。

- それぞれの論文において論文タイトルに沿った主目的については十分なデータを示しており、バルク

ガラスの XRD が示されていないととも本論文の内容には影響しないと判断した。

- ガラス形成についての長手方向のデータの網羅性は限定的ではあるが、それぞれ Zr 系及び Ti 系の論文の主題は大きな直径のバルク金属ガラスを作製可能ならしめる合金組成の発見とその拡張性さらには Ti 系についてはその優れた熱的安定性と機械的特性を示すことに主眼が置かれていると判断される。そのような観点から論文として査読を受け受理されたものと判断され特に研究不正に該当するものではないと判断する。

(4) DSC 曲線

①-③ 報告されている DSC 曲線において 3 mm と 5 mm のサンプルの結果が殆ど同じである点も不可解との指摘もされている。

- ガラス相単相領域からのサンプルであれば、直径寸法に関係なしに、ほぼ同じ様に見える DSC 曲線が得られるのはバルク金属ガラスでは不可解であるとの指摘の根拠に合理性は認められない。
- 論文に掲載されている 3mm と 5mm の DSC 曲線は、ほぼ同じ様に見えるが完全に一致するものではないことを確認し、指摘の背景にあると推定される捏造あるいは改ざんに該当する研究不正の事実はないと判断した。

(5) 測定スキャンスピード

②-③ 微細結晶の存在を暗示する兆候をぼかすために、論文に提示する XRD パターンについては、測定のスキャンスピードの調整あるいは加工等が試みられたのではとの指摘もされている。
③-⑤ ②の論文の場合と同様に、微細結晶の存在を暗示する兆候をぼかすために、測定のスキャンスピードの調整あるいは加工等が試みられたのではとの指摘もされている。

- 論文に掲載されている XRD パターンについて、測定のスキャンスピードの調整あるいは加工等が試みられたとする合理的な根拠を見出すことはできず、また他の研究者からの要求に応じてサンプルの提供を行ってきている事実からそのような捏造・改ざんの動機が見出しえない。したがって指摘されているような研究不正に相当する事実はないと判断した。
- なお、関連して当該研究者より近日中に研究室のホームページに直径 16 – 30 mm のバルク金属ガラスサンプル（ガラス相の同定結果も沿えて）の供給をこれまでの供給範囲を拡大し、一般の第三者の研究者にも供給する旨を公表することに致します。」との報告も受けておりますことを追記する。

(6) 展示サンプル

⑤ 井上氏のグループでは、他の研究者が追従できないような大きなサイズのバルク金属ガラスのサンプルを数多く展示し宣伝している。しかし、これらの展示サンプルが間違いなくバルク金属ガラスと認定できるものであることを立証するような科学的基礎データの提示はされていない。

●バルク金属ガラスの定義の問題も含めて研究者の定義に依存することも考えられ、科学的基礎データの提示が限定的であったとしても展示サンプルの趣旨から判断して研究不正と結びつけることはできないと判断する。

●当該研究者より「最新の成果を踏まえて、近日中に研究室のホームページに直径16－30mmのバルク金属ガラスサンプル（ガラス相の同定結果も沿えて）の供給をこれまでの供給範囲を拡大し、一般の第三者の研究者にも供給する旨を公表することに致します。」との報告も受けており上記疑義への当該研究者の対応として適切なものと判断する。

(7) 論文引用

- | | |
|---|--|
| ⑥ | 同時に、これら4つの論文でも、異常に高い自己引用率が容易に確認できる。 |
| ⑨ | 最近では自らが執筆者となっている総説等で引用しない不可解な事実が認められる。 |

●論文に記載している内容は固有の先端的研究分野でありであり、自己引用率が高くなることはありうるものと判断し、研究不正に該当するものではないと判断した。

●現在用いていない旧来の技術あるいは研究開発過程でのデータについて、引用しないことは必ずしも不自然ではないと判断した。

(8) 再現実験

- | | |
|---|---|
| ⑦ | （金研教授会が客員教授として招聘を決めた）関係者が過去に来仙した際、同人に対して複数の研究者が再現性について説明を求めた事実、同人が複数の研究者の要請をしつづける形で実験した事実とその結果等が既にある。 |
|---|---|

●指摘されているような事実及び合理的な根拠を見出すことはできないと判断した。

(9) 大学院生

- | | |
|---|--|
| ⑩ | 1995－96年に金属材料研究所で研究指導を受けていた大学院生によって指摘された内容（当時の金研執行部は、その内容が掲載された院生会名簿を発禁した。 |
|---|--|

●指摘されているような事実及び合理的な根拠を見出すことはできないと判断した。また内容については不明ではあるが再現性等に関することであれば上記対応において判断している。

(10) 2007. 12月の公表論文

- | | |
|---|--|
| ⑪ | 2007. 12月の論文には「従来法では最大径が16mmないしは20mmだった。新作製法により直径30mmのバルク金属ガラスが出来た」と書かれているが96年の論文の「直径30mmが作製できた」との内容と合致しない。
2007. 12月の論文には、96年の論文が引用されていない。 |
|---|--|

- 96年の論文については、吸引鑄造法により作製した結果であることを確認した。
- 傾角鑄造法によるバルク金属ガラスの最大径は20mmであることを確認した。
- 吸引鑄造法は現在用いていない方法のため、従来法として傾角鑄造法を比較対象にすることは問題無いと判断した。

2. 投書内容の「研究費等関係」に係る論点整理及び結果

(1) 企業との関係

特定業者との癒着。

帳簿等を基に過去5年間における取引業者の納入額を調査した結果、特定の業者に偏った発注等は見あたらなかった。(納入額の多い上位10社は別紙参照)

同様に寄附金についても過去5年間調査した結果、上記取引業者との関連性は見られなかった。(寄附金額の多い上位10社は別紙参照)

利益相反の状況について調査した結果、特段の問題は見受けられなかった。

これらのことから、特定業者との癒着はなかったと判断した。

自らが社長のベンチャー企業が支援する、通称RIMCOFプログラムも極めて不透明。ベンチャー企業は癒着企業M社内にあり、別の癒着企業S社の社員が、ここ何年も継続して金研の客員教授を占める現状等も不可解。

指摘されている自らが社長をしているベンチャー企業は、兼業届けの確認及びヒアリングの結果、なかったと判断される。また、前述したとおり癒着していると思われる企業は存在しないことから、指摘内容が不明である。なお、客員教授の任用については、教授会の承認事項となっており、その手続きに瑕疵はなかった。

具体的な指摘がないので、調査確認することができない。

(2) 研究費の獲得と執行・管理

誇大宣伝をエスカレートさせて、「金研大阪センタープログラム」、「世界トップレベル国際研究拠点プログラム」などを通じてさらなる公的予算(税金)の獲得と、無駄使いの画策に取り組んでいる。

誇大宣伝に該当する事実はなく、「金研大阪センタープログラム」、「世界トップレベル国際研究拠点プログラム」は、厳正な国の審査の結果採択されたものであり、適切に使用されている。

競争的研究資金(公的予算(税金))の獲得においては、厳格な国の審査の下、研究資金を配分するかが決定されるものであり、誇大宣伝等で審査が左右されることはないものと考えられる。また、公的予算の獲得において要求書等の内容を確認した結果、指摘されるような誇大宣伝等の記載の事実はなかった。) 大阪センター要求書確認済み。世界トップレベル要求書確認済み。

無駄遣いの指摘が、国家予算を使ってもバルク金属ガラスの実用化実績がゼロであることを指しているとするれば、“1.研究活動関係(2)その他”で示すように研究費の不正使用には当たらないと判断する。他方、無駄遣いの指摘が、獲得した研究目的以外の使用を指しているとするれば、過去に獲得した公的予算の用途について、帳簿等の確認を行った結果、指摘された事実はなかった。また、学内監査並びに会計検査等において指摘がなかったことから適正な使用が行われたことは明らかである。

公的予算で購入した装置を会計検査期間中のみ学内に移動させる工作等。

設備・装置等の物品管理については、帳簿等を確認したところ、国立大学法人東北大学会計規程、物品管理事務取扱細則等に基づき適切に管理され、会計検査期間中のみ学内に移動させる工作等の事実は認められなかった。

教員、技術職員、事務職員を対象にヒアリングを実施し、下記の点を確認したが、指摘されるような会計検査期間中のみ学内に移動させる工作等はないとの証言から、指摘された事実はなかったと判断した。

- ・3～4年前に、NEDOグラントで購入した「液体強冷装置」を研究期間終了後に寄附を受け、所定の手続きをとり京都と長野の企業に移設したことを確認
- ・RIMCOF経由で所定の手続きをとり、JSTの予算で購入した装置を研究室に持ち込み使用

している事実を確認

150億円を越える国家予算を使っても、バルク金属ガラスの実用化実績はゼロ。

過去5ヶ年(平成14年度～平成18年度)の研究費獲得状況を調査し、国家予算(運営費交付金、補助金等)及び受託研究費や寄附金等の累計で約20数億円の獲得は確認したが、指摘のあった150億円を越える国家予算等の獲得の事実は認められなかった。

科学研究費補助金等の実績(成果)報告書等を確認したが、報告内容には研究の進展等が実績・成果として掲載されていることを確認した。

金属ガラスをギヤードモータや圧力センサなどの工業製品へ応用することに成功した実績があり、平成17年度産学官連携功労者表彰において、内閣総理大臣賞を受賞している。このことから、実用化実績ゼロとの指摘は誤認と判断した。

多様な知と革新性をもたらす基礎研究は、全ての研究開発活動の中で最も不確実性が高いものであり、その多くは、当初のねらいどおりに研究成果が出るものではなく、短期的な研究成果よりも、むしろ長期的な将来の応用を目指すものであり、現段階で目に見えるようなドラスティックな実用化がされていないことをもって研究活動に不正があるとの指摘は失当である。

(3) 特許申請

他人のアイディアの搾取やアイディアを出し抜く形での特許申請

(代表例は、法的手段に訴えると言われて申請を取り下げた産総研との悶着)

代表例にある産総研との悶着については、本学、産総研及び三菱マテリアルとの間で行っていた共同研究の共同出願において、三菱マテリアルから、産総研を経由してクレームがあり、本学関係者の名前を抜いたことをヒアリングのうえ確認した。

本学産学官連携推進本部に確認したところ、共同出願者名から名前を抜いた事実を確認した。

ただし、名前を抜いた理由については、法人化前の案件による個人帰属のため、確認することはできなかったが、その後産学官連携推進本部に対し、本案件に係るクレームは無いことを確認した。

他人のアイディアの搾取やアイディアを出し抜く形での特許申請について、具体的事例が示されていないことから、調査確認することはできなかった。

(4) 大阪センター設置・運営及びRIMCOF

RIMCOFや大阪センター設置・運営に関わる不適切・不明朗事項

RIMCOFとは、(財)次世代金属・複合材料研究開発協会の略称。

大阪センターの設置については、平成18年度概算要求、革新的産業基盤材料創製型ナノ金属材料研究拠点形成事業「東北大学金属材料研究所附属研究施設大阪センターの設置」として認められたが、大阪センターの運営については、所内の教授等の委員をもって組織する運営委員会を置き、その運営に関し審議しており、不適切・不明朗な事項はなかった。

RIMCOFとは、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の事業(「高機能高精度省エネ加工型金属材料(金属ガラス)の成形加工技術開発」(平成14年度～平成18年度))を受託しており、これに関連して金属材料研究所と共同研究契約を締結していること及びRIMCOFとはNEDO以外にも共同研究契約を締結していることを確認したが、不適切・不明朗な事項はなかった。

大阪センター設置に際し、大阪府がホームページで金研の開発事例として紹介する「関西空港の屋根、金属バット」等は確認できない。(研究成果の誇大宣伝の繰り返し)

大阪府知事の発言に関することであり、本学としては回答する立場にない。

3. 投書内容の「その他関係」に係る論点整理及び結果

(1) 被告発者自らの膨張施策

世界トップレベル研究拠点プログラム等も、一部の関係者・支援者を軸に案を調整し、自らの関係者の膨張施策を目指している。

拠点を構成する研究者については、本プログラムの公募要領に示す、「国際的影響力（知名度）」、「大型の競争的資金の獲得状況」、「論文被引用数」等の客観的な指標に基づき構成されており、指摘された膨張施策はなかったと判断した。

(2) 対応委員会の対応

教員が不正な経理処理をした事実を確認しても、公表せずに学内処理してしまう体質が認められる。

学内において不正な経理処理が発覚した場合には、本学の「研究不正の防止に係る体制整備について」の取扱いに基づき、適正な対応を実施している。また、懲戒処分があった場合については、「懲戒処分の公表の取扱いについて」に基づき公表を行っている。

学内に中立的な調査委員会等の設置情報は皆無。唯一（とても適正措置とは思えないが）関係部局が調査内容に関係する一人を客員教授として招聘したとの情報。

対応委員会において、調査のために客員教授を招聘した事実はない。

東北大学執行部から、部局長連絡会議、教育研究評議会等においても、大学の対応等に関する一切の説明がないので、学内構成員に実情は全く不明。

本案件については、匿名による研究活動に関する告発のため、本学の「研究活動における不正行為への対応ガイドライン」では受け付けないこととなっているが、被告発者が総長であること、告発内容が広く社会に流布されていることに鑑み、本学として説明責任があると判断し、研究担当理事のもとに対応委員会を設置し、ガイドラインを参考に対応してきたものである。したがって、ガイドラインの取り扱いでは、委員会の設置について、告発者には通知することとしているが、匿名のため通知ができなかった。また、調査の結果不正があった場合は、公表することとしているが、公表までの調査期間中は情報が漏洩しないように秘密保持を徹底している。

東北大学の研究不正防止関連事項の整備は、関係者の人権等が適切に保護され公正な調査・結果公表が保証される整備内容とは思えない。

本学のガイドラインは、文部科学省のガイドラインを踏まえて作成したものであり、関係者の人権等が適切に保護され公正な調査・結果公表が保証される内容となっている。

部局の責任者等が、すでに調査らしき行動をしたり、なぜか関係者の一人を客員教授として招聘することを教授会決定したり、ごく最近では驚いたことにメールを使用して内部調査的な活動が行われる等、不適切と思われる兆候が認められる。

対応委員会において、調査のために客員教授を招聘した事実はない。

金研の教授会において、通常の人事として関係者の一人を客員教授として招聘することを決定したことを確認した。

メールを使用しての内部調査的な活動の実施の事実はない。

本学内にも、金属ガラスの構造と物性に関する世界的権威がおられます。前述の保護条件を整備した環境下における調査で、これらの専門家の意見も伺うことが重要。

今回の調査内容で十分であると判断した。

「最初から問題なし」の結論で対応しようとしている調査委員会

本学の「研究活動における不正行為への対応ガイドライン」及び委員会での内部的取り決め事項に基づき対応してきた。

試料の供給先

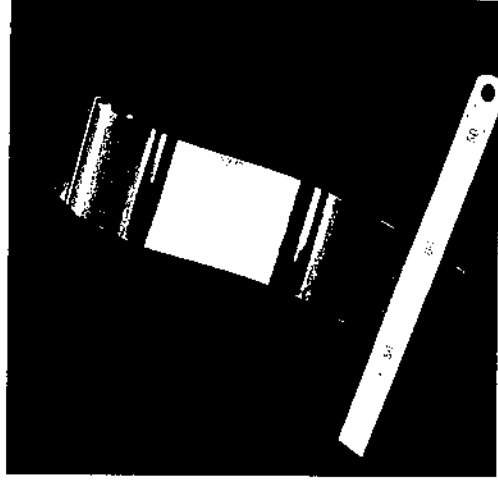
東北大学 金属材料研究所

	合金組成	形状	寸法
大阪大学	Pd-Zr	酸化後、ナノ Pd 粒子の生成	ZrO ₂ 中に 50~100 nm の Pd 粒子分散
"	Ni-Nb-Ti	幅広薄帯	厚さ約 50 μm、幅 20 mm、長尺
"	Ni-Nb-Ti-Zr-Co-Cu	幅広薄帯	厚さ約 60 μm、幅 20、50 mm、長尺
"	Ni-Pd-Nb-Ti-Zr	幅広薄帯	厚さ約 50 μm、幅 20 mm、長尺
"	Zr-Cu-Ni-Al	幅広薄帯、板材	薄帯：厚さ約 50 μm、幅 20、50 mm、長尺 板材：厚さ約 2 mm、50×50 mm ²
東京理科大学	Zr-Cu-Ni-Al	丸棒	直径 1、3 mm、長さ 50mm
"	Pd-Cu-Ni-P	丸棒	直径 3 mm、長さ 50 mm
産総研	Pd-Si	薄帯	厚さ約 35 μm、幅 20 mm、長尺
"	Ni-Zr	薄帯	厚さ約 35 μm、幅 20 mm、長尺
"	Pd-Zr	薄帯	厚さ約 35 μm、幅 20 mm、長尺
鹿児島大学	Cu-Zr-Pt	薄帯	厚さ約 40 μm、幅約 2 mm、長尺
"	Pd-Zr	薄帯	厚さ約 40 μm、幅約 2 mm、長尺
群馬大学	Zr-Cu-Ni-Al	薄帯	厚さ約 40 μm、幅約 2 mm、長尺
"	Zr-Cu-Al	薄帯	厚さ約 40 μm、幅約 2 mm、長尺
九州工業大学	Fe-Nb-B	薄帯	厚さ約 35 μm、幅約 2 mm、長尺

"	Fe-Cr-B	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
"	Fe-Zr-B	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
"	Fe-Nb-Zr	粉末	平均粒子径 35 μm 、
"	Zr-Ni-Al-Cu-Co	粉末	平均粒子径 35 μm
東北学院大学	Ni-Mn-Fe-Ga	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
工学院大学	Zr-Pd	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
熊本大学	Zr-Cu-Ni-Al	板材	厚さ約 2 mm、50×50 mm ²
宇部高専	Zr-Cu-Ni-Al	板材	厚さ約 2 mm、50×50 mm ²
大阪府立大学	Zr-Cu-Ni-Al	板材	厚さ約 2 mm、50×50 mm ²
兵庫県立大学	Zr-Cu-Ni-Al	板材	厚さ約 2 mm、50×50 mm ²
京都大学	Ni-Zr	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
"	Cu-Zr	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
東京工業大学	Pd-Cu-Si Zr-Cu-Ni-Al	丸棒、板材	丸棒：直径 1、3 mm、長さ 40、100 mm 板材：厚さ約 2 mm、50×50 mm ²
秋田大学	Al-Mn-Ce (ナノ準結晶 粒子分散)	薄帯	厚さ約 30 μm 、幅約 2 mm、長尺
"	Al-Cr-Ce-Co (ナノ準 結晶粒子分散)	薄帯	厚さ約 30 μm 、幅約 2 mm、長尺
"	Al-Ni-Si (fcc-Al 過飽 和固溶体)	薄帯	厚さ約 30 μm 、幅約 2 mm、長尺
Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden	Fe-Co-Si-B	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
"	Fe-Si-B-Nb	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺

National Taiwan University Taipei, TAIWAN	Ti-Ni-Cu (ナノ結晶)	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
Dept. of Metallurgy and Materials Science School of Nano and Advanced Materials Changwon National University	Cu-Zr (ナノファイバ ー組織)	線材	直径 160 μm 、長尺
インド科学院	La-Al-Ni	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
"	Zr-Al-Ni-Cu	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
"	Hf-Cu-M (M: Pd, Pt or Ag)	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
"	Zr-Ti-Ni	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
"	Zr-Hf-Ni	薄帯	厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺
Lboratorie de Thermodynamique et Physico-Chemie Metalliguque CNRS, Institut National Polytechnique de Grenoble	Zr-Al-Ni-Cu など	薄帯、板材	<u>薄帯</u> : 厚さ約 35 μm 、幅約 2 mm、長尺、 <u>板材</u> : 厚さ約 2 mm、50 \times 50 mm ²

金属ガラス薄帯・丸棒材・板材・粉末の見本



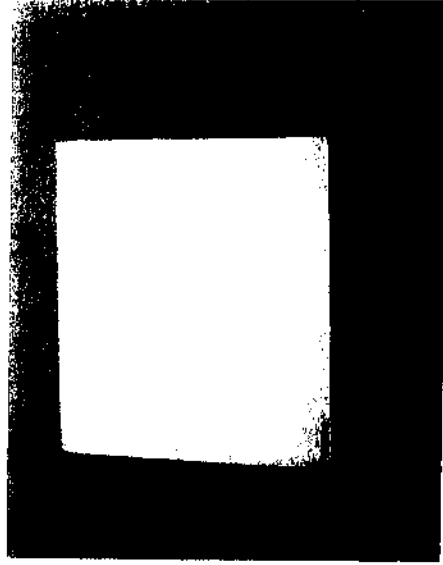
単ロール法で作製した
 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{10}$ 金属ガラス
 薄帯[厚さ: 60 μm , 幅: 50 mm]



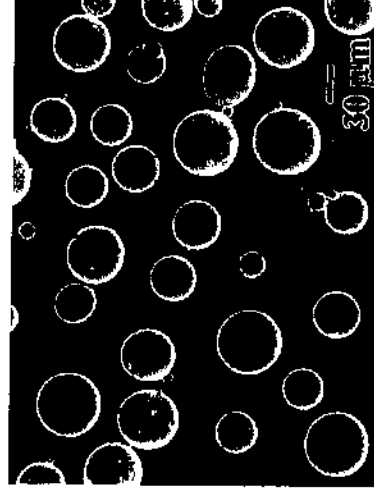
銅鑄型鑄造法で作製した $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$
 金属ガラス丸棒材[直径: 1 mm, 長さ:
 約40 mm]



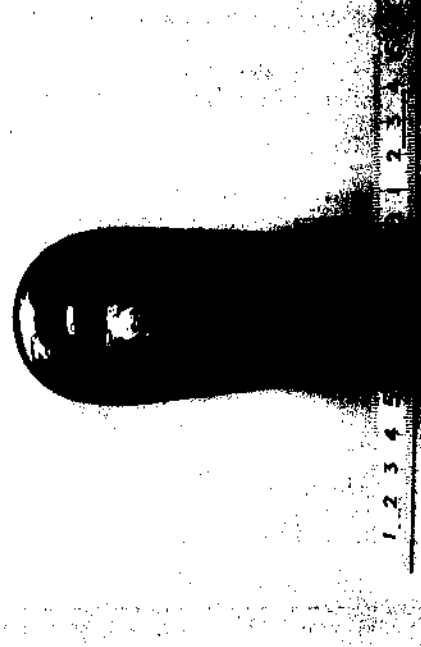
銅鑄型鑄造法で作製した $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス
 丸棒材[直径: 3 mm, 長さ: 約100 mm]



型締め鑄造法で作製した $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$
 金属ガラス板材 [厚さ約2 mm, 50 × 50
 mm^2]



高圧ガスアトマイズ法で作製した
 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス粉末
 [粉末粒子径: 37 ~ 53 μm]



水焼き入れ法で作製した $\text{Pd}_{30}\text{Pt}_{17.5}\text{Cu}_{32.5}\text{P}$
 金属ガラス丸棒材 [直径: 50 mm, 長さ: 100
 mm]: 参考までに掲載

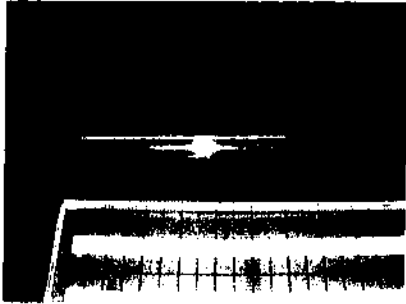
提供先	合金組成	形状	サイズ(mm)
熊本大学	Zr55Cu30Ni5Al10	丸棒	φ8X60
九州大学	Zr50Cu30Ni10Al10	丸棒	φ8X60
		丸棒	φ10X60
		平板	20x50x3
宇部高専	Zr50Cu40Al10	丸棒	φ8X60
		平板	20x10x3
	Zr55Cu35Al10	丸棒	φ8X60
		平板	20x10x3
	Zr60Cu30Al10	丸棒	φ8X60
		平板	20x10x3
	Zr50Cu37Al10Pd3	丸棒	φ8X60
		平板	20x10x3
兵庫県立大学	Zr50Cu40Al10	丸棒	φ10X60
		平板	20x50x3
	Zr50Cu30Ni10Al10	丸棒	φ10X60
		平板	20x50x3
	Zr55Cu35Al10	丸棒	φ8X60
	Zr60Cu30Al10	丸棒	φ8X60
	Zr50Cu37Al10Pd3	丸棒	φ8X60
	Zr50Cu35Al10Pd5	丸棒	φ8X60
	Zr50Cu33Al10Pd7	丸棒	φ8X60
	Zr52.5Cu37.5Al12.5	丸棒	φ8X30
	Zr50Cu42.5Al7.5	丸棒	φ8X30
	Zr47.5Cu42.5Al10	丸棒	φ8X30
	Zr60Ni25Al15	丸棒	φ8X30
	Zr65Ni20Al15	丸棒	φ8X30
	Zr55Co30Al15	丸棒	φ8X30
Zr55Co25Al20	丸棒	φ8X30	
大阪大学	Zr50Cu30Ni10Al10	丸棒	φ8X60
		丸棒	φ10X60
		平板	20x50x3
	Zr50Cu40Al10	丸棒	φ8X60
平板		20x50x3	
京都大学	Zr50Cu30Ni10Al10	丸棒	φ10X60
		平板	20x50x3
	Zr50Cu40Al10	丸棒	φ10X60
京都工芸繊維大学	Zr50Cu30Ni10Al10	丸棒	φ8X60

提供先	合金組成	形状	サイズ(mm)
豊橋科学技術大学	Zr50Cu30Ni10Al10	丸棒	φ10X60
東京大学	Zr50Cu30Ni10Al10	丸棒	φ8X30
	Zr50Cu40Al10	丸棒	φ8X30
	Zr55Cu35Al10	丸棒	φ8X30
	Zr60Cu30Al10	丸棒	φ8X30
	Zr50Cu37Al10Pd3	丸棒	φ8X30
	Zr52.5Cu37.5Al12.5	丸棒	φ8X30
	Zr50Cu42.5Al7.5	丸棒	φ8X30
	Zr47.5Cu42.5Al10	丸棒	φ8X30
	Zr60Ni25Al15	丸棒	φ8X30
	Zr65Ni20Al15	丸棒	φ8X30
	Zr55Co30Al15	丸棒	φ8X30
東京理科大学	Zr55Cu30Ni5Al10	丸棒	φ8X60

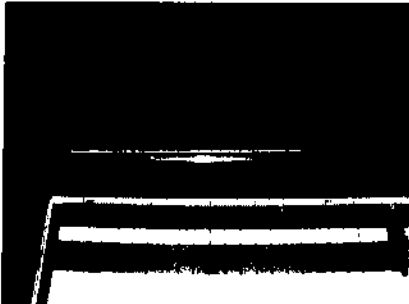
バルク金属ガラスの見本

東北大金研

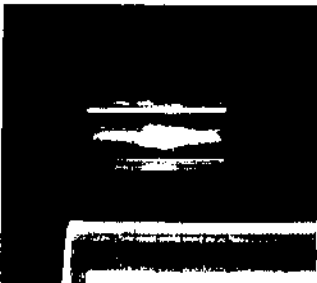
1. Zr50Cu30Ni10Al10 直径 10 mm 丸棒



2. Zr50Cu30Ni10Al10 直径 12 mm 丸棒



3. Zr55Cu30Ni5Al10 直径 20 mm 丸棒



4. Zr50Cu30Ni10Al10 平板 20 x 50 x 3 mm

(写真はこのサイズより大きい。削りだして使用するため)



『井上総長に係る研究不正等の疑義に関する匿名投書への対応・調査報告書』について

平成 19 年 12 月 24 日

放送大学宮城学習センター所長 大橋 英寿

標記報告書は、匿名告発者が指摘する研究活動の不正と研究費不正使用等について、国立大学法人東北大学の研究推進審議会研究倫理専門委員会によって作成された「研究活動における不正行為への対応ガイドライン」に準拠して、対応委員会および対応・調査委員会を設置し、手順を踏んで多角的、総合的に調査し審議した経緯の詳細とそこから導かれた結論を記述している。報告書の視点は客観性と公正性を満たしていると判断される。

匿名投書に関する対応・調査報告書のレビュー

大阪大学産業科学研究所・教授 弘津禎彦

「井上総長にかかわる研究不正等の疑義に関する匿名投書への対応・調査報告書」を、当該分野を含む研究を行っている者として、専門的な立場から読ませていただきました。貴大学の「研究活動における不正行為への対応ガイドライン」では、匿名による告発については、責任ある公正な調査・審議を進める上で障害となるため、受理しないこととしておられる一方で、研究不正に関する相談を匿名で受け付ける対応ガイドラインも存在するため、今回の適切な対応処置を講じられたことが理解できました。以下は、調査結果の報告内容についてのレビューです。

調査報告内容のレビュー：

〔研究活動関係〕

投書での告発での「論文等に拘わるバルク金属ガラスの作製の再現性について」の論点を、「大きな試料（バルク試料）作製への疑義」、「他者による結果の再現性」、「データの示し方及び信憑性」の三つに分類して調査されたことについては妥当なものと判断できる。

「大きな寸法の金属ガラス作製に拘わる疑義」、「他者による再現性の問題」については、報告文では、①物質・材料の創製においては極めて多様な因子が関与し、創製段階で全ての関与因子を制御することは現実的に不可能であること、②新物質・新材料創製分野では、国際的な競争の激化により、一般に創製のノウハウは開示されていない場合が多いこと、③必ずしも研究者の関与因子の完全な把握の結果によるものでもなく、試行錯誤的な手法も相俟って、研究者間での再現性の相違が生じる場合があること、などを指摘している。これらの指摘は全く妥当なものと判断される。投書での「金属ガラス創製に関する研究」は、特に、状態図的に完備されていない多元系合金でのアモルファス合金のバルク化の研究であり、材料創製上の多くの因子の制御やノウハウが必ず存在することは、私個人の2元系アモルファス合金試料作製の経験から、想像に難くない。材料研究の立場で見れば、研究段階で見出された特性や形態（この場合はサイズ）については、企業が生産ラインで作製する材料のそれらの保証内容とは全く違った意味を持つものであることは明らかである。

開発競争の激しい分野では、論文に試料作製上の詳細が記述出来ない場合が多く、そのために、「実験方法に従って追試したが再現性がない。」などのクレームを外国の研究者から受けたなどの話しは研究者間でよく聞く話しである。現在の金属ガラス分野は、まさにこの分野である。井上教授らが開発して来た Ti 基、Ni 基、Zr 基、Fe 基バルク

金属ガラス合金は、世界の国々での新機能金属材料創製の格好の材料となり、井上教授らの作製した合金組成を出発点として、各国で非常に多くの研究がなされ、結果として、井上グループ創製になる金属ガラス以上のサイズや特性をもったものも作製されて来ている事実があり、この意味で、井上教授の金属ガラス研究は、結果的に再現性のあるものであり、世界的に貢献した材料研究の非常に大きな一角と見なすことができる。この意味での再現性については、報告書8ページ始めに記述があり、この観点での再現性の評価は妥当と考えられる。

データの信憑性についての調査結果では、データの同一性、データの記述・示し方について調査、確認しており、疑義はないと判定している。確かに、DSC 曲線には同一性は認められず、データの記述や示し方にも、問題は無かったと判定される。論文でのデータの示し方等についての問題は、学会誌掲載時の編集作業とも拘わってくる事柄であり、報告書で指摘されているように、データをどこまで示すかは査読者の裁量の範囲でもある。ここでは「アモルファス合金の定義」について、時代的背景にも触れている(8ページ前半の記述)。確かに、アモルファス金属開発の黎明期においては、ある程度の大きさのナノ結晶を含むものもアモルファス金属として扱われていたようである。これは、X線回折でハローパターンが観察された場合はアモルファスとしようという風潮が、広く、セラミックス、金属材料分野で存在していた事実がある。その後、電子顕微鏡の導入などにより(微小領域の計測が可能となり)、アモルファス合金の微細構造が一般的に理解される時代に入り、現代では、「ナノ結晶分散アモルファス合金(金属ガラス)」などの区別もされるに至っている。これらは、9ページに記述があり、調査結果の通りである。

当調査報告では、疑義が呈された Zr 系バルク金属ガラスについての最新の再現性の論文が添付されている。最新の作製技術、および評価技術(高分解能電子顕微鏡像が掲載されており、X線回折パターンも精度の高いものである)により、優れた 30mm 径のバルク金属ガラスが得られていることが示されており、まさに再現性がこれによって確認されている。データの再現性等の問題は他の学会でもよく問題にされる事柄である。これらは告発などの形でなく、学術講演会のレベルで堂々と議論し合い、互いに批判しあう風潮がより必要であろう。

研究活動関係に係る総論では、調査結果をもとに、意図的な「捏造」、「改ざん」、「盗用」に該当する科学的合理的理由は見出されず、本調査を行うに足る理由はないと結んでおり、妥当な結論と言える。

[研究費関係]

- (1) 企業との関係、では、「特定業者との癒着」や、「自らが社長のベンチャー企業」の指摘への調査が行われ、これらの事実はないことを報告している。

- (2) 研究費獲得と執行・経理の関係、では、150億円を越えるような予算獲得の事実はないことが述べられ、執行については、金属ガラスギヤードモーターの製品化、金属ガラス応用研究による内角総理大臣賞受賞の実績から、社会的還元が成され、予算執行についての帳簿上も適正に使用されたことが確認されている。購入研究装置の管理も適正に行われていることが報告されている。
- (3) 特許申請関係、では、当事者間で解決済みとしている。
- (4) 大阪センター設置・運営、及び、RIMCOF関係、については、大阪センタ設置に就いては概算要求にて設置され、運営委員会が設置、運営され、適切に運営されていると報告している。RIMCOFとの間で共同研究契約が交わされ、適正に共同研究が行われている事実を報告している。

[その他の関係]

- (1) 被告発者自らの膨張施策関係、については、公募要領に従った表現によるものであり、膨張施策は無かったと判断している。
- (2) 対応委員会及び調査委員会の対応関係、については、文科省ガイドラインに従った対応・調査委員会であり、ガイドラインに基いた調査が実施されてきたことが述べられている。また、告発者が匿名であることで、委員会設置は告知者には通知不可能であったこと、調査期間中は、情報漏洩なきよう、秘密保持に努めたことなど、報告されている。

[結論]

当疑義に関する本委員会での調査の結果、

- 1. 研究不正、については、合理的根拠が無く、本調査を開始する必要は無いと判断している。
- 2. 研究費不正使用等、については、この事実は無かったと結論している。

以上の結論は全く妥当なものであると判断される。