

井上総長に係る匿名投書への対応・調査  
委員会による報告書の公表後における関  
連研究と再現性について

2008年1月31日

東北大学

研究・国際交流担当理事 庄子 哲雄

# 作成にあたって

本資料は、井上総長に係る匿名投書への対応・調査委員会の報告書が公表された後、平成19年12月27日に当該論文の共同執筆者(張濤氏)が記者会見を行った際に使用し、当職に提供のあった資料、及び東北大学金属材料研究所グループが論文作成や学外への試料提供の際に作成した資料等の提供に基づき、了解を得て加筆しまとめたものである。

※ 提供された資料等の内容は、中国航空航天大学張濤教授(院長)グループが、平成19年11月下旬より自発的に行った確認実験、並びに東北大学金属材料研究所グループが、これまでに行ってきた実験の結果やデータ等と国内外の研究機関等への試料提供の際に作成したデータ等である。

## 4つの論文に対する再現性の整理

区分	発表年	論文	合金組成	潜在能力 サイズ	作製方法と特徴	作製装置	再現性	備考
①	1993	Preparation of 16mm Diameter Rod of Amorphous Zr <sub>65</sub> Al <sub>17.5</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>17.5</sub> Alloy	Zr <sub>65</sub> Al <sub>17.5</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>17.5</sub>	φ 16mm	【水焼入れ法】	現有装置無し	再現性有り (結晶相混在)	
		流動している水中に焼き入れる方法			同等品有り (中国に有り)	試料供給の実績無し		
		By A.Inoue,T.Zhang,N.Nishiyama,K.Ohba and T.Masumoto: Mater. Trans. JIM, Vol. 34(1993), 1234-1237. ガラス形成のための臨界冷却速度を見積もり、直径10mmおよび16mmのバルク金属ガラスを作製して熱安定性と硬さについて考察を行う。					※ 改良した水焼入れ法により作製したφ16mm試料及びX線回折データ、示差走査熱量計データ有り	
②	1995	Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold	Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub>	φ 16mm	【吸引鑄造法】	現有装置無し	再現性有り	
		銅鑄型に、液体金属を吸引して急冷する方法			⑤の現有装置で対応可	試料供給の実績無し		
		By Akihisa Inoue and Tao Zhang: Mater. Trans. , Vol.36(1995), 1184-1187. 新しいバルク金属ガラスの製造法(吸引鑄造法)の紹介と、得られたバルク金属ガラスの構造、熱安定性および機械的性質について示す。					※ 同じ原理の現有装置(傾角鑄造装置)により作製したφ20mm試料及びX線回折データ、示差走査熱量計データ有り	
③	1996	Fabrication of Bulk Glassy Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub> Alloy of 30 mm in Diameter by a Suction Casting Method	Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub>	φ 30mm	【吸引鑄造法】	現有装置無し	再現性有り	
		銅鑄型に、液体金属を吸引して急冷する方法			⑥の現有装置で対応可	試料供給の実績有り		
		By Akihisa Inoue and Tao Zhang: Mater. Trans. , Vol.37(1996), 185-187. 吸引鑄造法を用いて行った直径30mmのバルク金属ガラスの作製とその熱安定性について示す。					※ 類似原理の現有装置(キャップ鑄造装置)により作製したφ30mm試料及びX線回折データ、示差走査熱量計データ有り	
④	1998	Thermal and Mechanical Properties of Ti-Ni-Cu-Sn Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization	Ti <sub>50</sub> Ni <sub>15</sub> Cu <sub>25</sub> Sn <sub>5</sub> Zr <sub>5</sub>	φ 3mm ~ φ 5mm	【銅鑄型鑄造法】	現有装置有り	再現性有り	
		銅鑄型に、液体金属を石英ノズルを介して注入する方法				試料供給の実績有り		
		By Tao Zhang and Akihisa Inoue: Mater. Trans. , Vol.39(1998), 1001-1006. 過冷却液体領域を広くする最適スズ(Sn)濃度の決定と最大厚さと熱安定性を明らかにするために銅鑄型を用いてバルク金属ガラスを作製する。					※ 作製したφ5mm試料及びX線回折データ、示差走査熱量計データ有り	
⑤	2002	※ 日本金属学会にて発表	Zr <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> Al <sub>10</sub>	φ 16mm	【傾角鑄造法】	現有装置	再現性有り	
	2007		Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> Al <sub>10</sub>	φ 20mm	炉床と銅鑄型が一体で液体金属を傾斜させて直接注入する方法	有り	試料供給の実績有り	
⑥	2007	Production of Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> 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.	Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> Al <sub>10</sub>	φ 30mm	【キャップ鑄造法】	現有装置	再現性有り	
					傾角鑄造法を改良し冷却能を向上させて方法	有り	試料供給の予定	

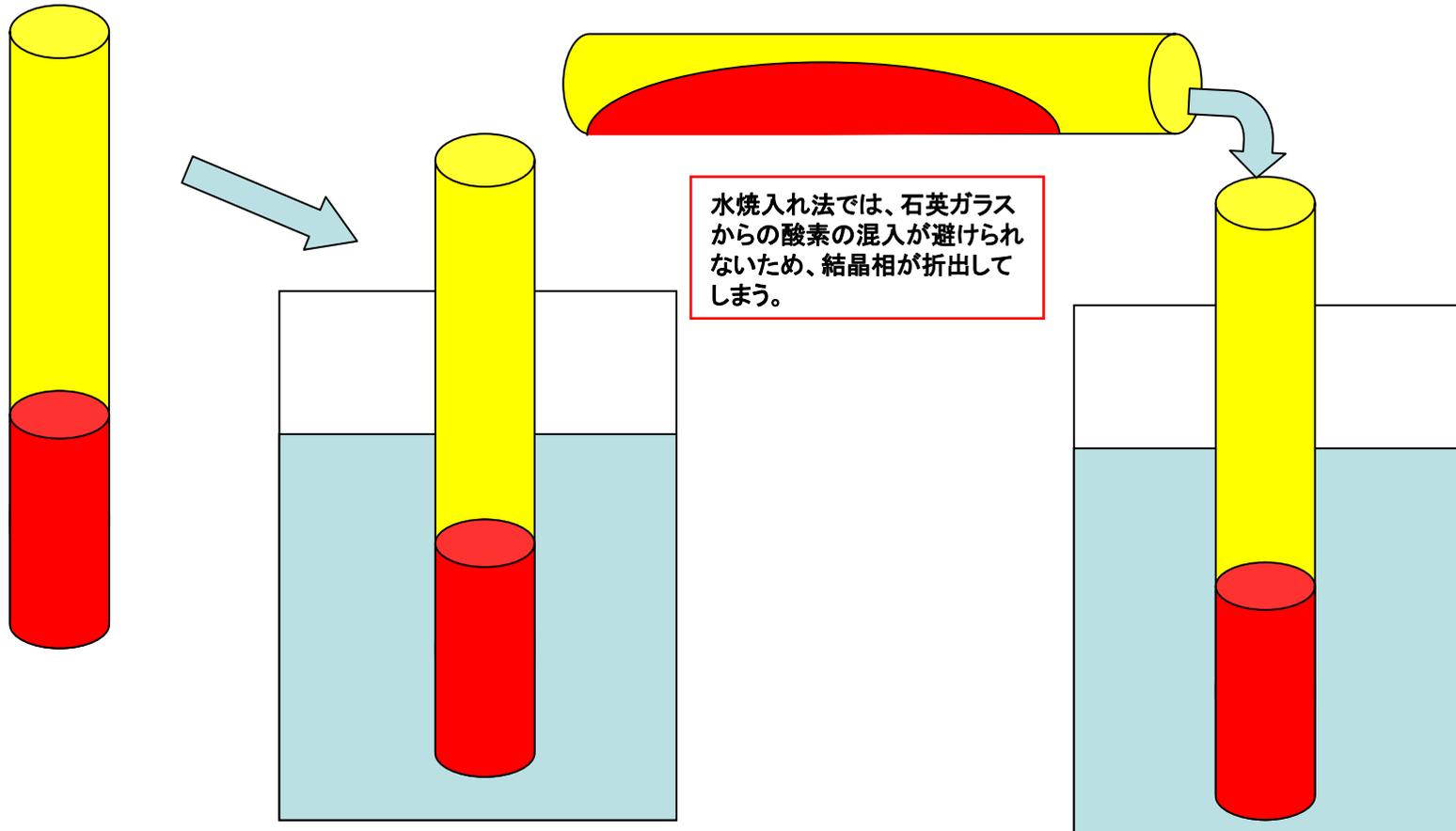
# 金属ガラス $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金

## 直径16mmサイズ形成の再現性について

区分①

従来の水焼入れ法（他者）

改良した水焼入れ法（本研究）



区分① 1993年の論文についての他者の再現性に係わる相違点を示し、詳細において手法が異なっている。改良した手法で直径16mmサイズのバルク金属ガラスの再現が可能である。

## 直径16mmサイズ金属ガラスバルクの作製が再現された

改良した水焼入れ法では直径16mmのバルク金属ガラスの作製が再現



Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>7.5</sub> BMG

再現性 100%



Φ16mm

← 測定面



XRD 用試料



Φ15mm

DSC 用試料



測定面 →



Φ16mm

直径 16mm の  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$  バルク金属ガラス

外観

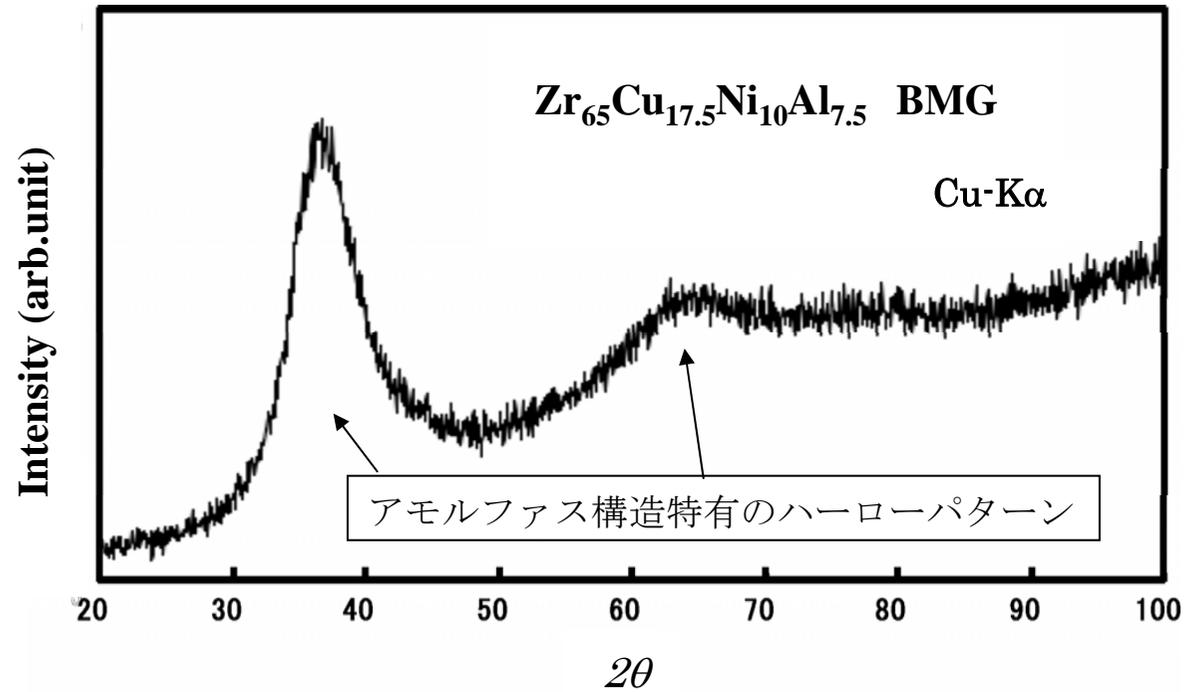


吸引鑄造法を改良・発展させた傾角鑄造法を用いて作製

傾角鋳造法にて作製

直径16mmの $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ バルク金属ガラス

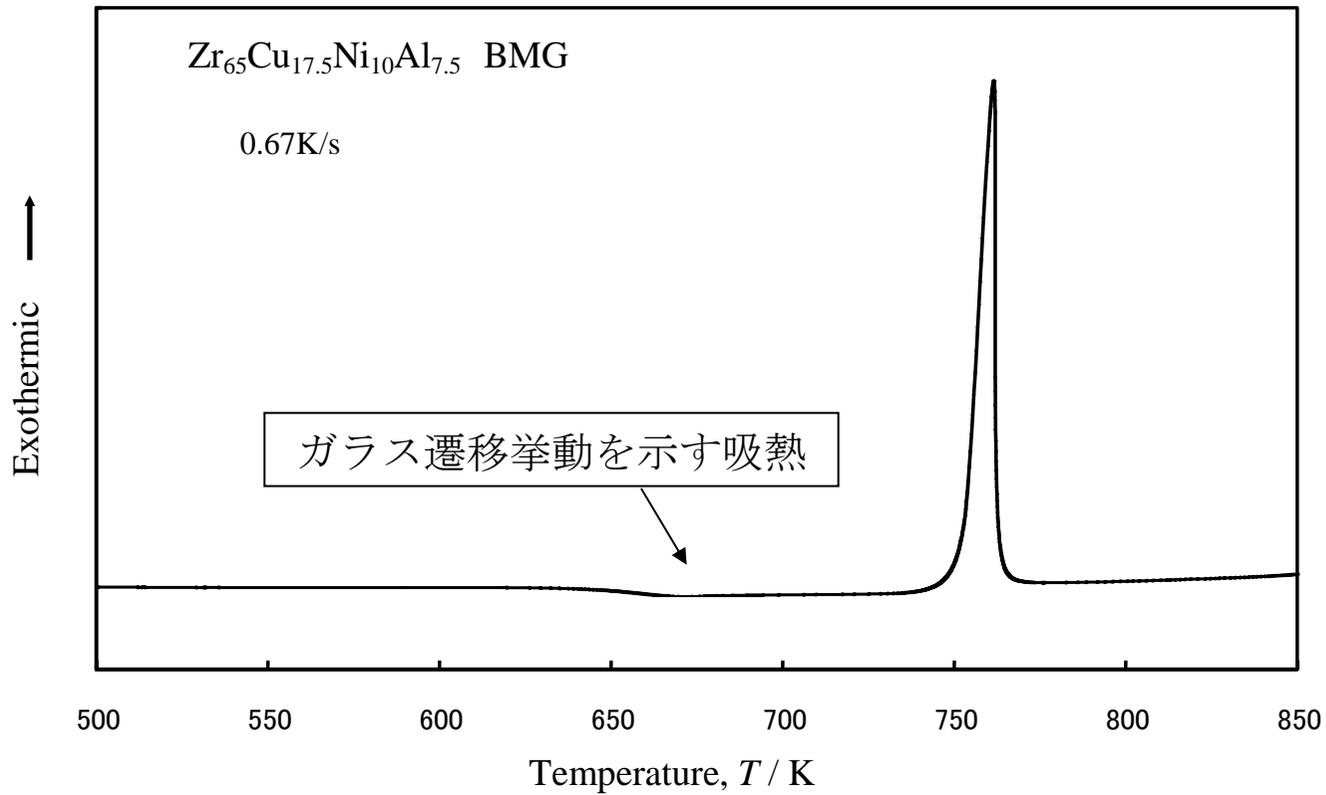
相の同定 X線回折図形



# 傾角鋳造法にて作製

直径 16mm の  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  バルク金属ガラス

熱分析 DSC 測定結果



区分③

# 金属ガラス $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金

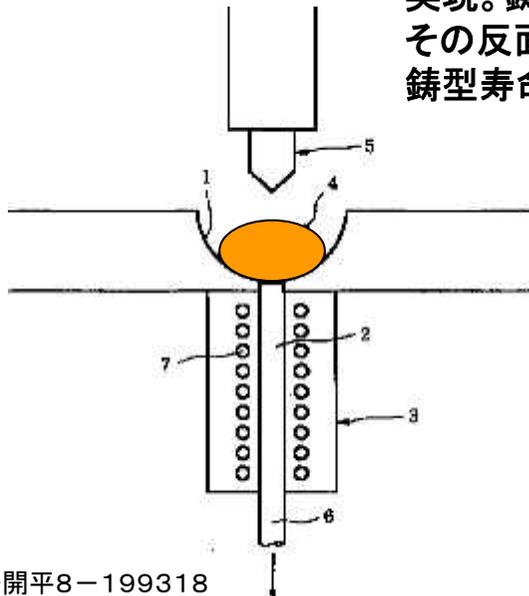
## 直径30mmサイズ形成の再現性について

区分②③

当時の装置

Suction Casting 法

ピストンの急速引き抜きにより銅鑄型での溶融金属の急冷を実現。鑄型との密着性も向上。その反面、剥離が困難となり、鑄型寿命が低下。



同じ原理の装置



区分⑥

現在の装置

Modified Cap-Casting 法

当時と同じ原理である重力による落下凝固により30mm直径のバルク金属ガラスを再現できる。今後直径30mmサイズの試料の提供が可。

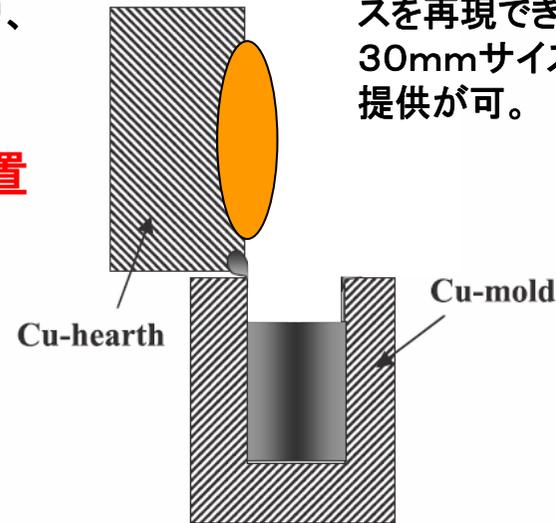


Fig. 1 Schematic illustration of a newly designed cap-cast technique.

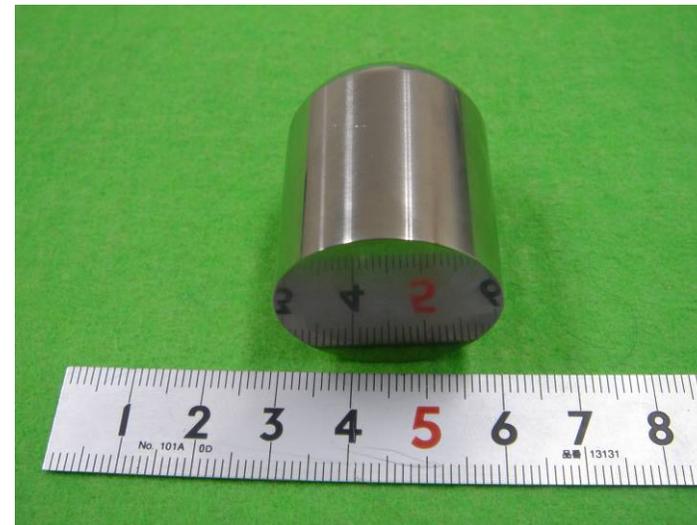
特許公開平8-199318

【発明の名称】金型で鑄造成形された棒状又は筒状のZr系非晶質合金及び製造方法

区分③ 1996年の論文における直径30mmのバルク金属ガラスを同じ原理の作製法で再現。

区分② 1995年の論文はより小さな直径のバルク金属ガラスであることより十分再現可。

# 直径30mmサイズ金属ガラスバルクの作製が再現された



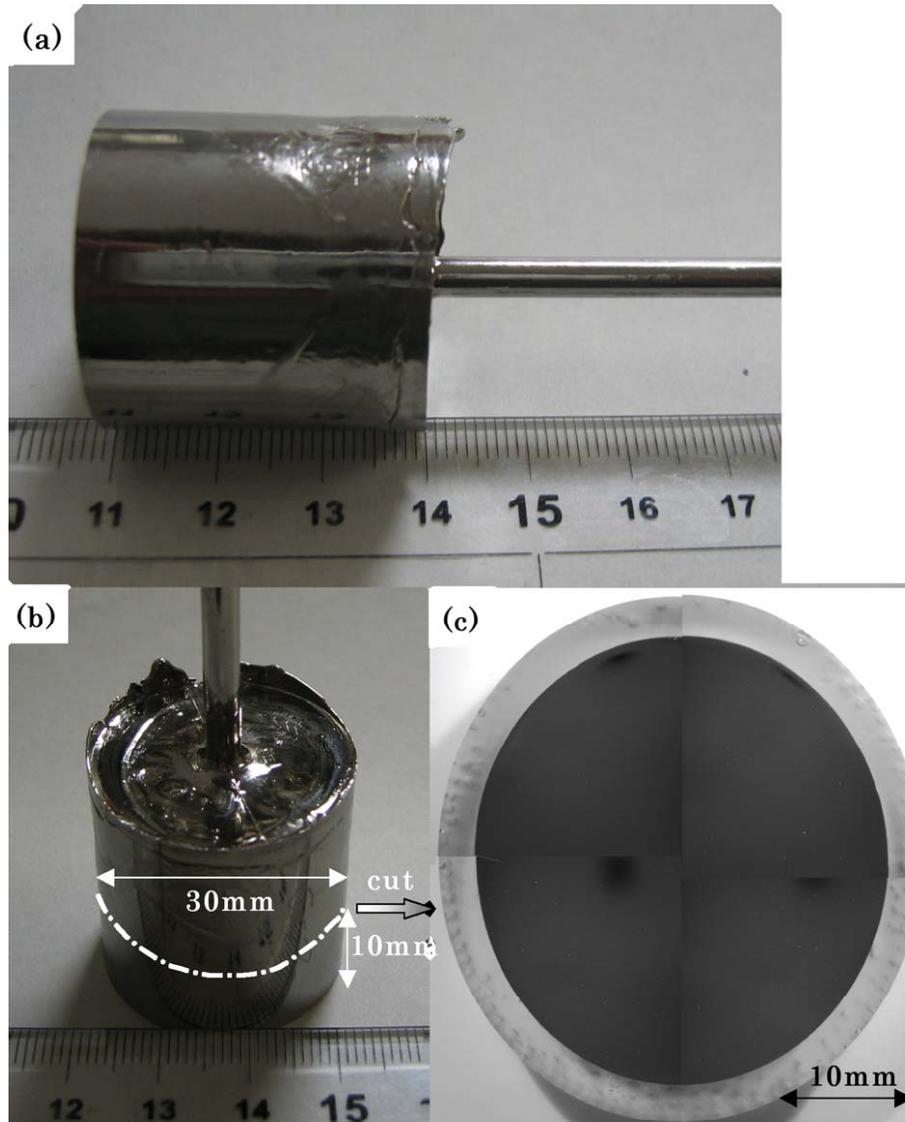
区分⑥ 同様な原理の手法で直径30mmサイズのバルク金属ガラスの作製を論文にて公表(2007年)

$\phi 30\text{mm}$   $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  BMG



直径 30mm の  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  バルク金属ガラス

外観および断面の光学顕微鏡写真

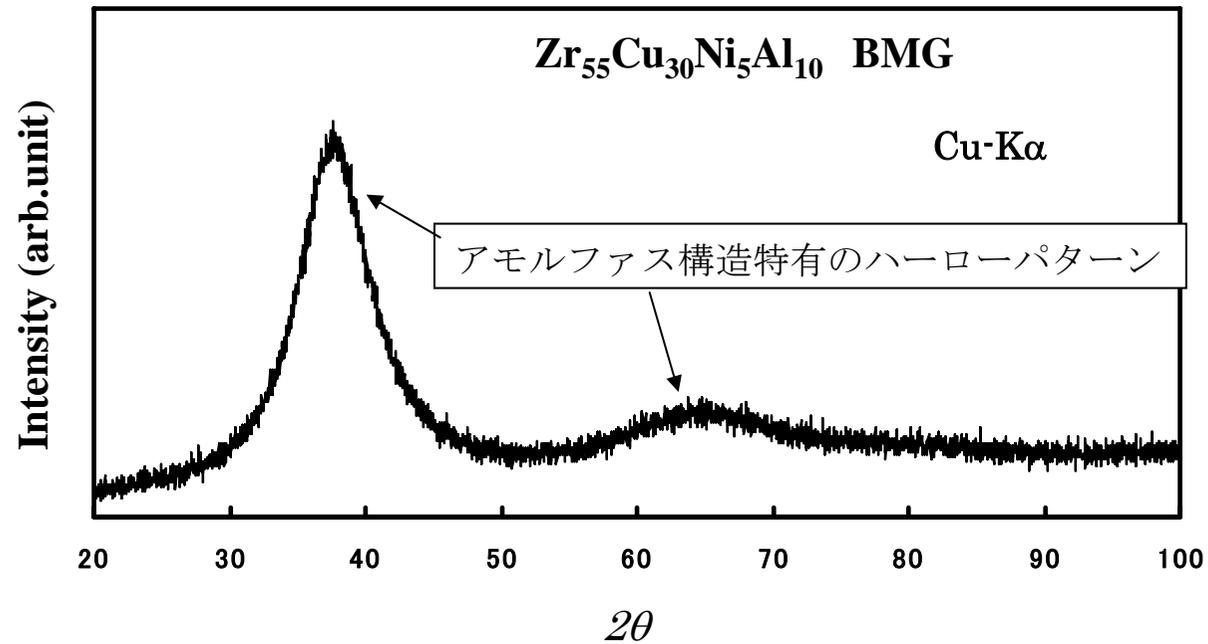


傾角鑄造法を発展させた  
キャップ鑄造法を用いて作製

キャップ鋳造法にて作製

直径30mmの $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  バルク金属ガラス

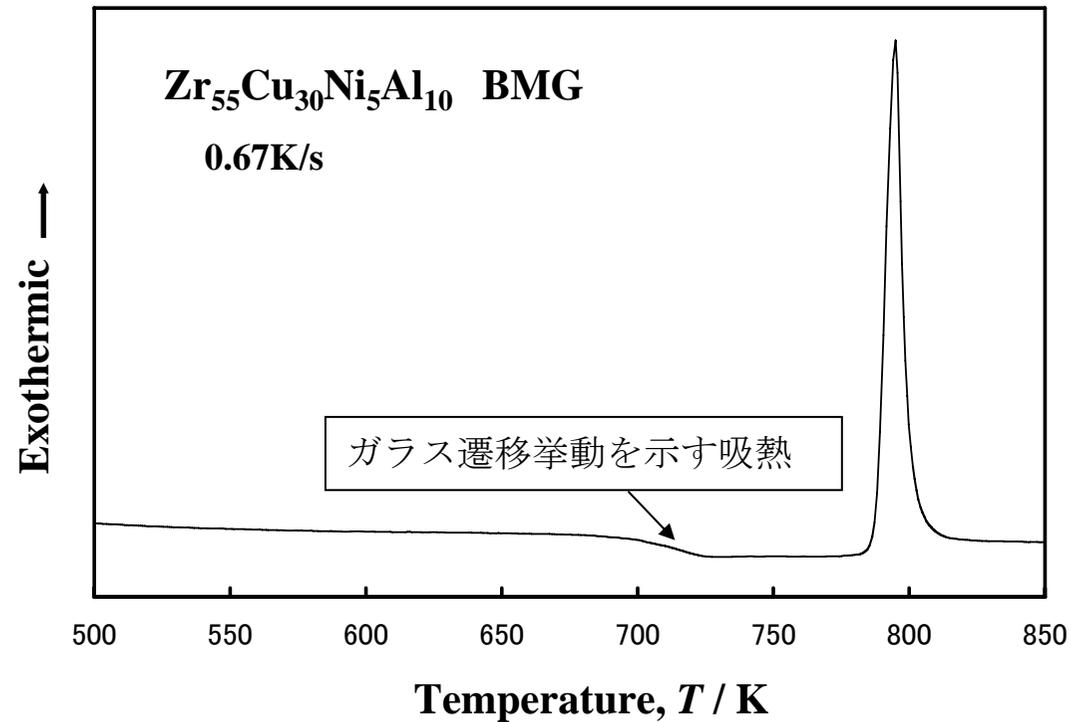
相の同定 X線回折図形



キャップ鑄造法にて作製

直径30mmの $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  バルク金属ガラス

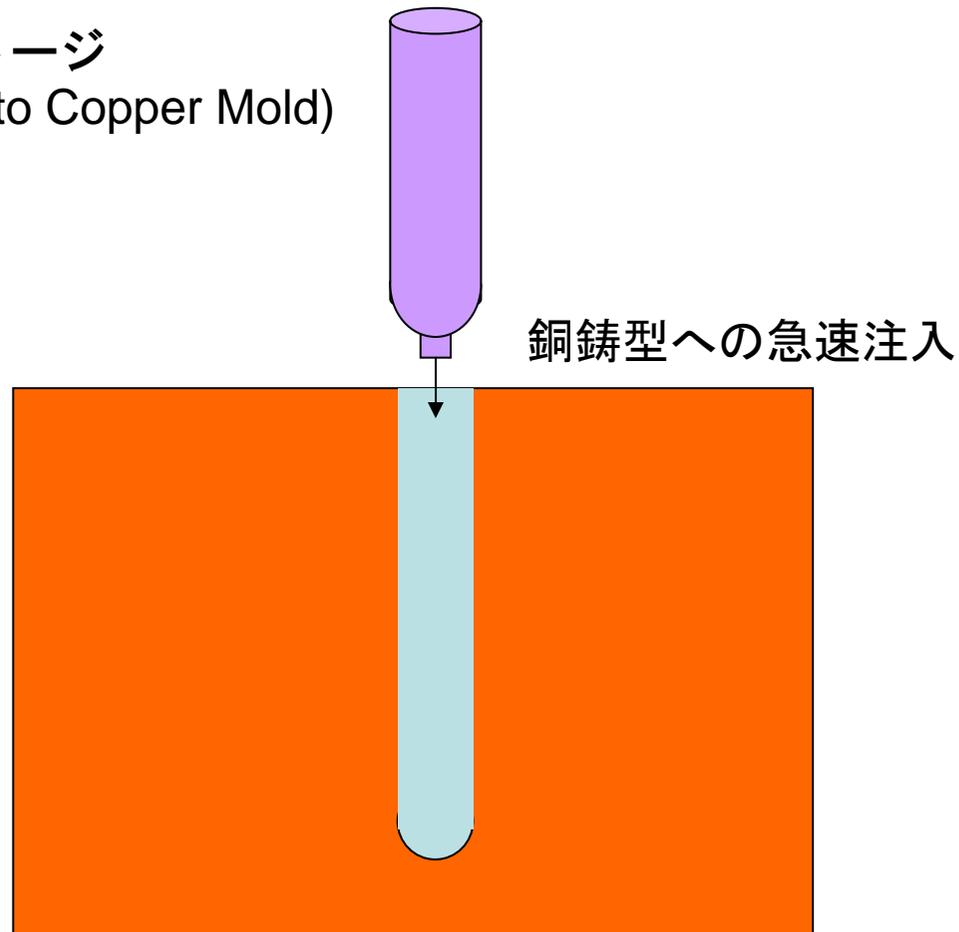
熱分析 DSC測定結果



区分④

金属ガラス $Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_5Zr_5$ 合金  
直径5mmサイズ形成の再現性について

銅鑄型鑄造法のイメージ  
(Ejection Casting into Copper Mold)

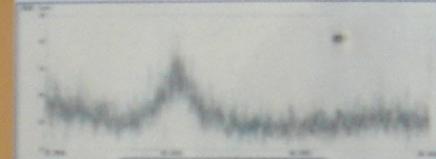


区分④ 1998年の論文における直径5mmサイズのTi系バルク金属ガラスを再現

注入圧力の変化  
(0.1~0.35MPa)

Ti<sub>50</sub>Cu<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub>Zr<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>  
論文再現可能を確認  
光沢性、DSC、XRD

加熱温度の変化  
(目視観察)



ノズル直径の変化  
(0.5~3 mm)

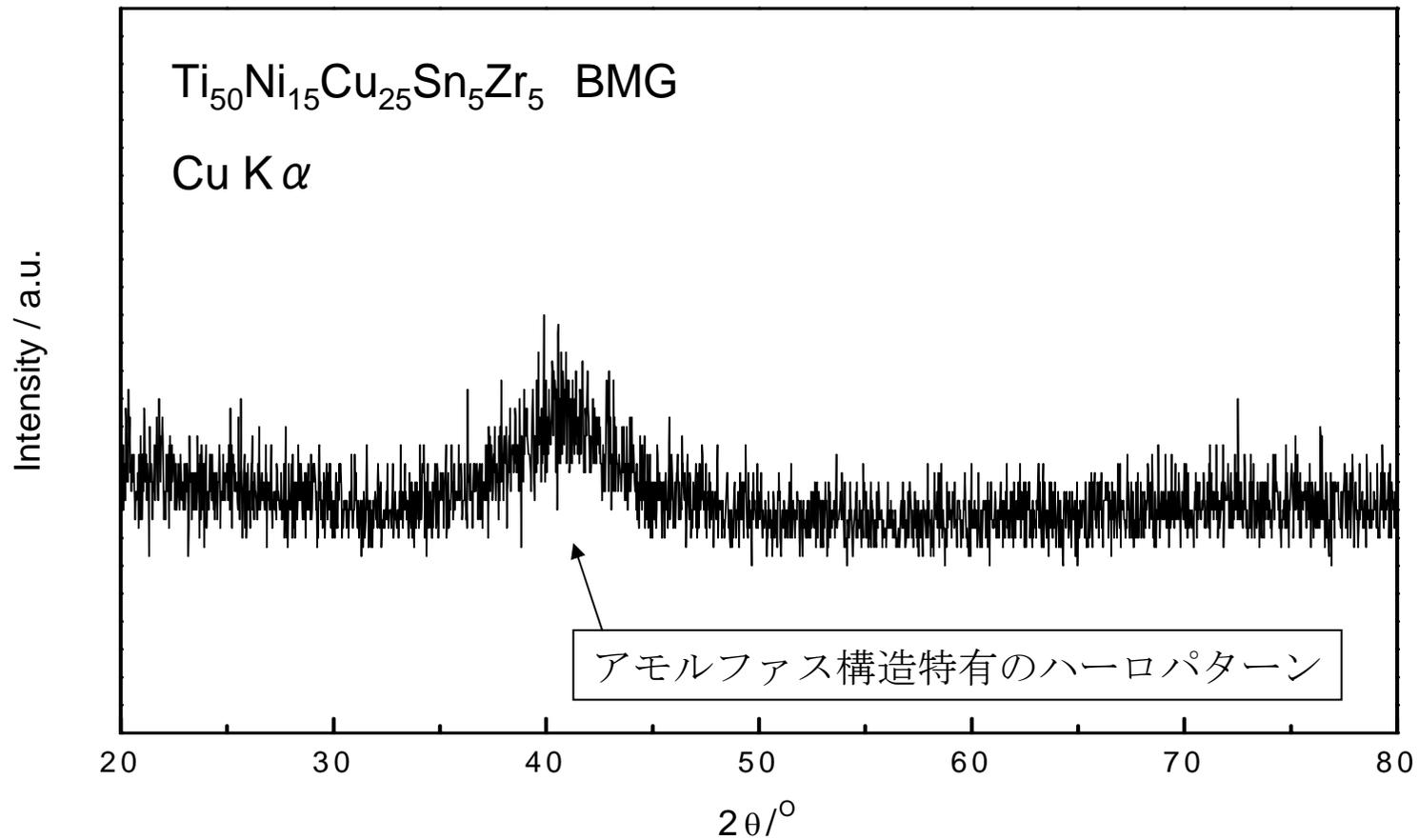
チャンパー圧力の変化  
(-0.1~-0.01MPa)

φ5mm

# 石英ノズルで銅鑄型鑄造法にて作製

直径5mmの $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_5\text{Zr}_5$  バルク金属ガラス

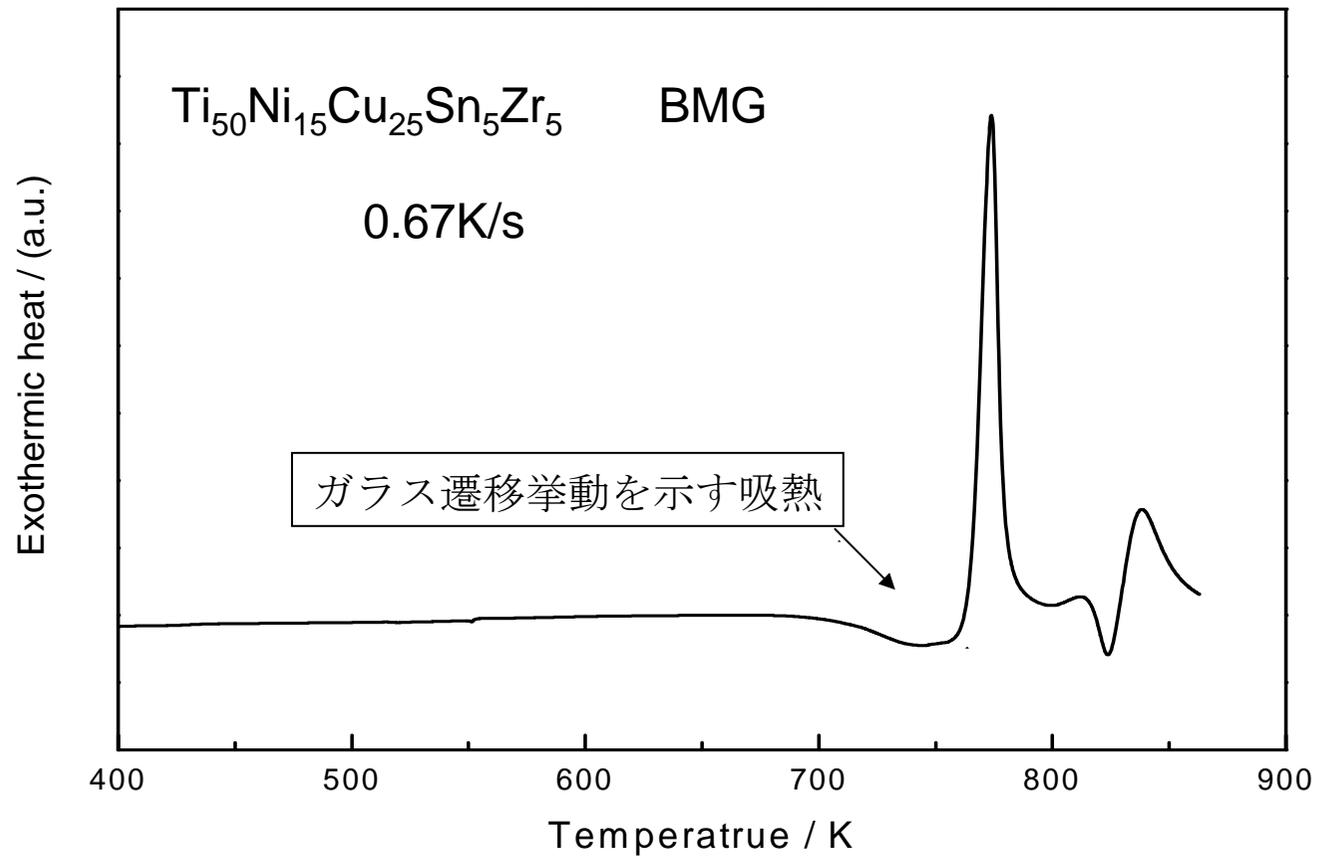
相の同定 X線回折図形



# 石英ノズルで銅鑄型鑄造法にて作製

直径5mmの $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_5\text{Zr}_5$  バルク金属ガラス

熱分析 DSC測定結果



# バルク金属ガラス作製手法の影響(例示)

a. 製造プロセス及び技術の相違

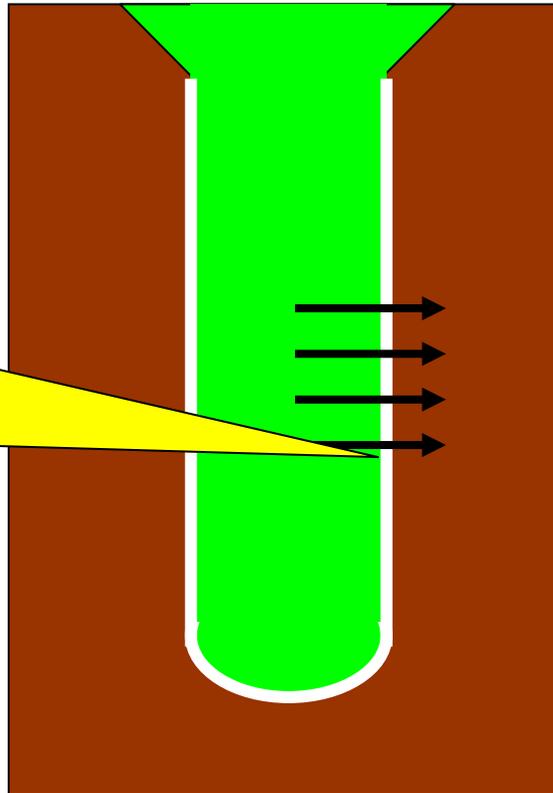
b. 素材の粒度の影響

## a. 金属ガラスの生成に及ぼす作製技術の影響

合金熱収縮率の影響

結論：冷却速度が金属の熱収縮率に影響される

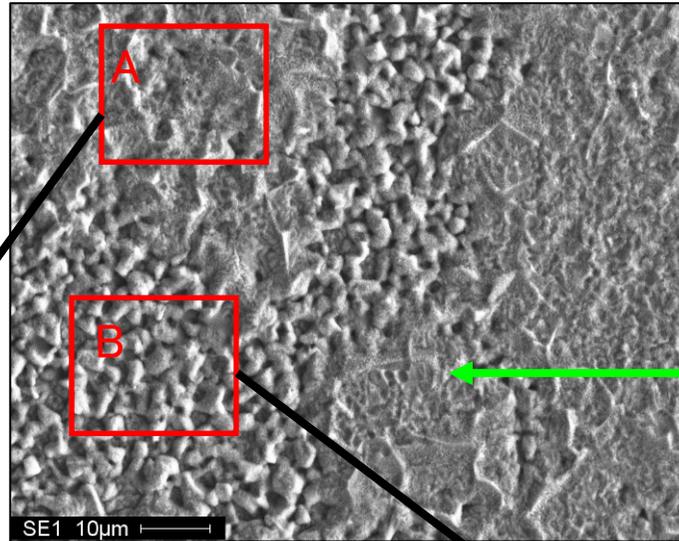
収縮による隙間形成が原因で冷却速度が低下するため、サクシオンモールドなどにより隙間の形成を抑制。



# 金属ガラスの生成に及ぼす作製技術の影響

## ノズルと母合金の化学反応

結論：石英の  
主成分  
Siが溶  
出され



**A**

Element	Wt%	At%
OK	01.79	07.72
AlK	04.82	12.37
<b>SiK</b>	<b>03.54</b>	<b>08.71</b>
NiK	01.48	01.74
CuK	07.39	08.04
ZrK	80.99	61.41

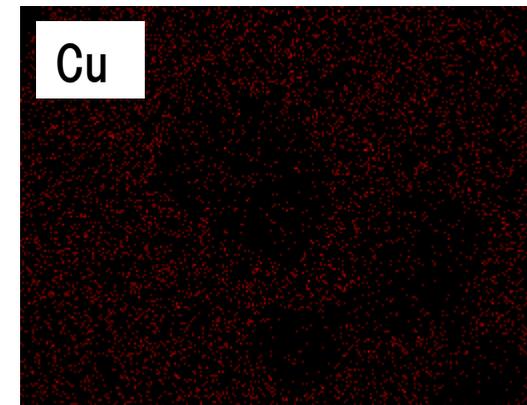
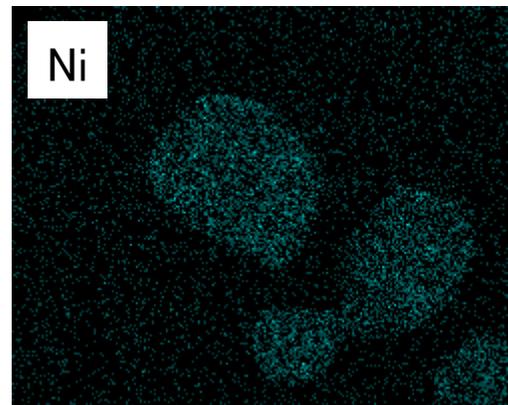
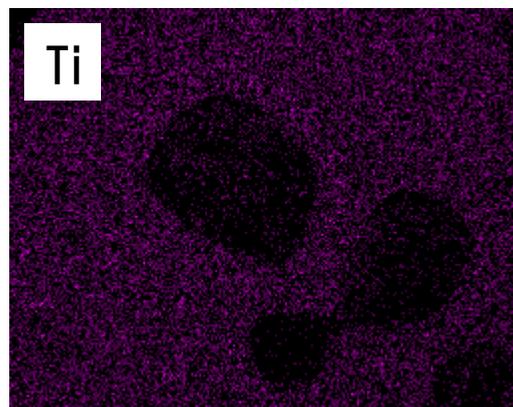
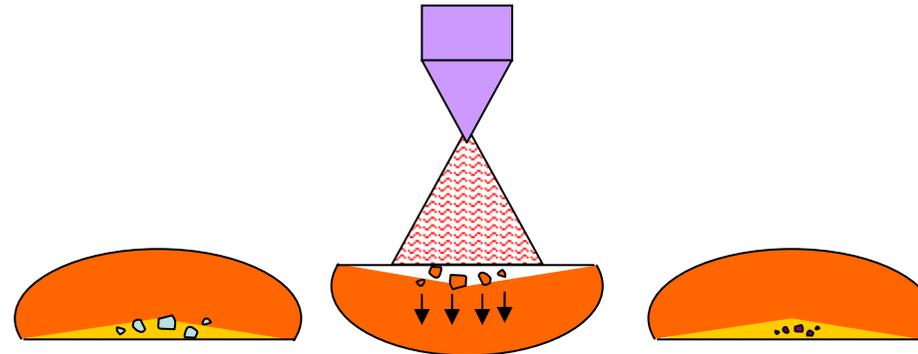
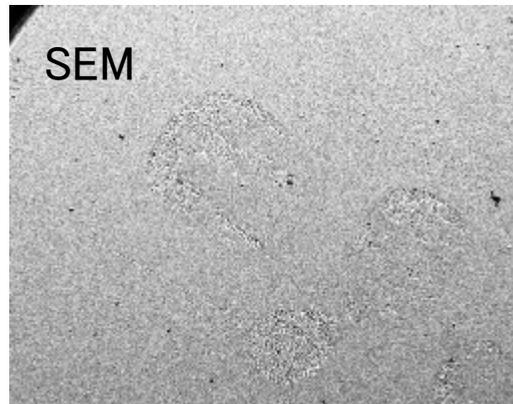
**B**

Element	Wt%	At%
OK	04.28	17.17
AlK	04.10	09.74
<b>SiK</b>	<b>04.28</b>	<b>09.77</b>
NiK	00.98	01.07
CuK	05.05	05.09
ZrK	81.31	57.15

## b. 金属ガラスの生成に及ぼす作製技術の影響（素材粒子の大きさ）

母合金偏析の影響

結論：比重偏析、析出偏析により素材粒子が大きくなるほど均一な合金は困難



井上総長に係る匿名投書への対応・調査委員会の報告書が公表された後に、2つのグループから提供された実験結果とデータ等の資料を基に整理すると以下のことが判る。

- 共同執筆者により提供された資料を基に、バルク金属ガラス作製に関わるプロセス、手法、技術について、報告書で説明している蓄積ノウハウ等の一部については、可能な範囲で具体的に示されている。
- 東北大学金属材料研究所グループにより提供された資料等からは、全く同一の手法あるいは原理的に同じ手法を用いて、バルク金属ガラス(試料)作製が再現されている。