



超ジュラルミン 24S (2024) はなぜ米国で開発できたか？*

吉田 英雄**

Why was Super Duralumin 24S (2024) developed in the United States?*

Hideo Yoshida**

1. はじめに

代表的な航空機用アルミニウム合金2024と7075は、第二次世界大戦の戦争前あるいは戦争中に開発された合金で現在でも多く使用されている。2024 (旧 Alcoa 呼称 24S) は米国の Alcoa によって開発された合金である。7075 (旧 Alcoa 呼称 75S) は日本で開発された超々ジュラルミンを基に Alcoa が開発した合金で、超々ジュラルミンが生みの親といえる。超々ジュラルミンは ESD (Extra Super Duralumin) とも言われ、戦前の日本で開発された合金で、それが零式艦上戦闘機に採用され戦闘機の性能を飛躍的に高めたことはよく知られている。その開発の歴史については筆者もすでに「軽金属」に発表してきている^{1),2)}。その超々ジュラルミンは1931年 Alcoa が開発した 24S に触発されて開発された合金で、1935年住友金属で研究開発が開始され、1936年には特許が出願され、非常に短期間で開発され工業化された合金である。

これに対し、ドイツでジュラルミンが開発されたのは、A. Wilm が1906年時効硬化現象を発見し、これを特許出願したのが1907年、工業化したのが1909年で、この合金の商品名がジュラルミンと名付けられた。1910年には英海軍飛行船のためにジュラルミンを10トン製造している。ジュラルミン製造から超ジュラルミン 24S が開発されるまで約20年もかかっている。ジュラルミン (Al-4%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn) と超ジュラルミン 24S (Al-4.5%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn) では Mg 量が高々1%増えただけに過ぎないのであるが、なぜ開発に20年の時間が必要だったのか？各国で超ジュラルミンの開発がしのぎを削って競争されたにもかかわらず、なぜ米国の Alcoa だけができて他ではできなかったのか、

これらが筆者にとって疑問であった。本稿ではこの問題に関して考察してみたい。

2. ジュラルミンとは

ドイツの Alfred Wilm は、1901年ベルリン近郊にある理工学中央研究所に招聘され、翌年ドイツ兵器弾薬製造会社から真鍮製の薬莢をアルミニウム合金で代替するための開発委託を受け研究を開始した。彼は Al-4%Cu 合金を鋼と同じように焼入れして、引張強さ 152~225 MPa、伸び 5~7% を得たが、真鍮の代替には及ばなかった。1903年この熱処理法で特許を申請した (DRP170085)。その後研究を続け、1906年室温で放置すると硬くなる時効硬化現象を発見した。1907年1月11日、Al-4%Cu 合金をベースに微量マグネシウム添加の影響を調べ、「2%以下のマグネシウムと5%以下の銅を含むアルミニウム合金で、特に Cu 4%に Mg 0.25~0.5%を含むアルミニウム合金が効果的」として特許を申請した (DRP204543, 1908年11月認可)。さらに系統的な実験を行い、「マグネシウムを含むアルミニウム合金の熱処理法」として D.R.P.244554 (1909年3月20日申請, 1912年3月9日認可) の特許を取得した。特許請求範囲は「工程の最後に 420℃ 以上に加熱し、少し成形加工する場合もあるが、常温に放置することを特徴とするマグネシウムを含むアルミニウム合金の処理方法」と書かれている。Wilm は先の2件を含めて4件の特許を米国で取得した。

この材料の製造については、1908年ドイツ兵器弾薬製造会社の姉妹会社で Düren にある Dürener Metallwerke A.G. が Wilm の特許の使用権を得て、同社技術役員 R. Beck 博士の協力のもとで工業化に成功した^{1),3),4)}。

* 本稿は日本金属学会、まてりあ、57 (2018)、263-270より転載、加筆補正したものである。

This paper is the revision of the paper published in *Materia Japan*, The Japan Institute of Metals, 57 (2018), 263-270.

** 超々ジュラルミン研究所、博士 (工学)、(元 (株) UACJ R&Dセンター 顧問)

ESD Laboratory, Dr. Eng., (Formerly, Research & Development Division, UACJ Corporation, Adviser)

1909年 Wilm と Dürener Metallwerke の間でこの新製品に対する商品名の相談があり、Wilm は当初ドイツ語で硬いという意味の Hart をつけた Hartaluminium を提案したが、国際市場を考え、フランス語で硬いという Dur を用いて Duralumin にした⁴⁾。この開発されたジュラルミンはまずは飛行船に適用された。1910年、Dürener Metallwerke はジュラルミンを 12.75 トン生産したが、そのうち 10 トンを英海軍飛行船 “Mayfly” の建造のため英国の Vickers Company 向けに供給した。その後ドイツも、ジュラルミンで飛行船の部品が製造可能になり、1914年独海軍 Zeppelin 飛行船用に規格登録された。1914年の LZ26 (Fig. 1) からジュラルミンが使われ⁵⁾、1916年までに 720 トン生産された⁶⁾。

米国では 1916年 Alcoa は米海軍からドイツが使用している合金と同等かより高い強度の合金が求められ、同じ頃、フランスで墜落したツェッペリン飛行船の桁の破片が海軍から Alcoa に送られてきた。これらの情報をもとに、Alcoa は引張強さ 425 MPa、耐力 275 MPa、伸び 22% を有するジュラルミンと類似な合金 17S (Cu 4.0%, Mg 0.5%, Mn 0.5%) をその年に商品化した。Alcoa は海軍の飛行船 Shenandoah 号建造のため、17S 合金圧延材を供給する義務を負い、1922年末には年間 25000 トンの生産が可能となった^{7), 8)}。

日本では 1916年末、英国で墜落した Zeppelin の骨材が、海軍艦政本部、大阪海軍監督官長経由で住友伸銅所 (以降 1926年住友伸銅鋼管、1935年住友金属に名称変更) に持ち込まれた。その分析結果や英国金属学会誌 JIM の文献をもとに研究を開始し、1919年工場試作が完了し、「住友軽銀」と命名されジュラルミンとルビが振られた。この住友軽銀の成分は Cu 4%, Mg 0.5%, Mn 1.0%, Al 残である。第一次世界大戦で日本は戦勝国

となりドイツから賠償の 1 つとして、アルミニウム材料の量産技術を習得するため、1922年ドイツにジュラルミン製造技術習得団が派遣され、Dürener Metallwerke でジュラルミン製造技術を学んだ¹⁾。

3. 超ジュラルミン

3.1 世界の動向

ジュラルミンの発明以後、さらに高強度を目指した超ジュラルミンの研究開発が世界各国で進められた。当時ジュラルミンの強度レベルを超える合金は合金系を問わずどれも超ジュラルミンと呼ばれた。合金開発の基礎となる状態図も整備され、各種の合金が市場の要求に応じて開発されるようになった。この開発の理論的支柱になったのが英国の国立物理学研究所 (NPL : National Physical Laboratory) の Marie L.V. Gayler 女史である。

3.1.1 英国

NPL の Gayler 女史は、1921年 Al-Mg-Si 系の状態図に関する研究から、この系の時効硬化に Mg_2Si が関与していることを明らかにした⁹⁾。1922年には、Al-CuAl₂-Mg₂Si の準三元系合金の状態図を明らかにし、ジュラルミンの硬化には CuAl₂ と Mg₂Si の両方の析出硬化が寄与すると考えた¹⁰⁾。さらに 1923年には Al-Cu-Mg 系三元合金状態図を研究し、アルミニウム固溶体と平衡するのは CuAl₂、Al₆Mg₄Cu、Al₃Mg₂であることを報告した¹¹⁾。実験に供した材料には不純物としてケイ素 0.19%、鉄 0.19% を含んでいたため、この合金系において時効硬化には微量に含まれている Mg₂Si も関与していると考えた。

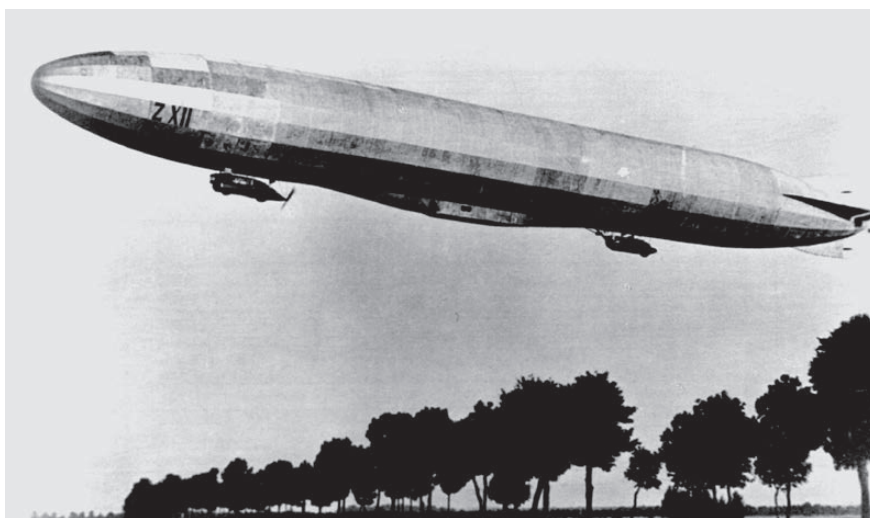


Fig. 1 Zeppelin Airship LZ26 (ZXII) with the duralumin application for the first time⁵⁾.

3.1.2 米国

米国政府も合金の研究開発を支援するために、1913年米国標準局はP.D. Mericaを長とする非鉄金属研究班を組織し冶金専門家を投入した⁴⁾。彼は1919年米国鋳山冶金学会(AIME)の講演会でジュラルミンに関する報告を行い、1921年AIMEの会誌にも掲載された^{12), 13)}。Mericaらは、Cu 3.74%, Mg 1.08%, Fe 0.52%, Si 0.3%を含む合金で515℃から焼入れして125℃で14日間時効することで引張強さ440 MPa、伸び11%を得ている。この合金はその後開発された超ジュラルミンに近く、すでにジュラルミンを超える材料が示唆されていた。

Alcoaは17Sについて、ドイツからの過大なロイヤリティ支払いの要求や過大な法廷費の支払いを嫌い、代替合金の開発を研究者に要求した⁷⁾。しかし当時Alcoaは地金の生産工程に研究開発の力点を置いていたため、材料開発のための実験設備がなく実験できるスタッフもいなかった。1919年Alcoaはアルミニウムの新しい市場を開拓することを目指して体系的な研究計画を進める中央研究所を設立することになり、1920年その当時アメリカでは最高級の非鉄金属の技術者を抱えたAluminum Casting CompanyのLynite Laboratoryを手に入れた。このLynite Laboratoryの所長がZay Jeffriesであった。現在では終了しているが、日本では日本金属学会のジェフリース賞でその名前はよく知られている¹⁾。ジュラルミンに関する最初の成果は、Lyniteから移籍してきたArcherとJeffriesの1925年の研究である¹⁴⁾。彼らは、ジュラルミンにケイ素を0.5%以上添加して、高温時効でジュラルミンより高い強度が得られることを報告した。京都大学西村秀雄教授によれば、超ジュラルミン(Super Duralumin)という名称は、1927年米国の機械学会(ASME)のクリーブランドの講演会で、Jeffriesが引張強さ370~430 MPaの強力なアルミニウム合金を超ジュラルミンという名称で発表したのが最初と言われている¹⁵⁾。1928年Alcoaはケイ素を積極的に添加した14S(Cu 4.4%, Mg 0.4%, Si 0.9%, Mn 0.8%)を開発した。この合金は17Sと異なり焼入れ後高温時効で強度が増加する合金で、引張強さ485 MPa、耐力415 MPaが得られた。しかし伸びが13%と低い^{16), 17)}ために曲げ加工性などが劣るのが問題であった。当時ケイ素を多く含有した超ジュラルミンを含ケイ素超ジュラルミンと称した³⁾。

1931年14Sに対し24S(Cu 4.5%, Mg 1.5%, Mn 0.6%)がAlcoaによって開発された。ジュラルミンのMg量を1.5%まで増加させたもので、含ケイ素超ジュラルミンが強度を上げるために高温時効を必要とするのに対し、24Sは室温時効だけでジュラルミンを越える強度に達



Fig. 2 DC-3, the first aircraft to use Alcoa's Alclad 24S-T3 on the fuselage²⁰⁾.

する。これを24S型超ジュラルミンと称した³⁾。現在では超ジュラルミンという24Sを指すことが多い。

24S-T3は、代表値で引張強さ485 MPa、耐力345 MPa、伸び18%で、17S-T4は引張強さ430 MPa、耐力280 MPa、伸び22%で、17Sに比べ耐力が23%高い^{18), 19)}。焼入れ後室温時効だけのT4調質に比べ、T3調質では圧延材や押出材を焼入れ後平坦あるいは真っ直ぐに矯正する、あるいは残留応力を最小限にするために1.5~3%の冷間加工をするが、この冷間加工で強度も増加する。この合金は強度が高く、伸びも優れているためすぐに17S-T4に取って代わった。そしてそのクラッド材Alclad 24S-T3は旅客機の胴体の材料としていまなお使われているが、その最初の飛行機がDC-3 (Fig. 2)である²⁰⁾。

3.1.3 ドイツ

ドイツのDürener Metallwerkeの主任技術者であったK.L. Meissnerも、1930年英国の金属学会で講演発表し、論文名“The Artificial Ageing of Duralumin and Super-Duralumin”, “The Effect of Artificial Ageing upon the Resistance of Super-Duralumin to Corrosion by Sea-Water”として英国金属学会誌に投稿している^{21), 22)}。論文でSuper-Duraluminが出てくるのはこれが最初である²³⁾。Meissnerの超ジュラルミンはCu 4%, Mg 0.5%, Si 0.8%, Mn 0.5%, Al残分という合金で、14Sと同様ジュラルミンと比較してケイ素が多い。この合金の板材の焼入れ焼戻し後の引張強さは490 MPa近くなる。MeissnerはNPLのGaylerらの影響を受けてCuAl₂とMg₂Siの析出を組み合わせると時効硬化すると考えてこの成分を選んだと考えられる。こうした基礎研究のもとに、Dürener Metallwerkeは超ジュラルミン

681ZB (Al-4.2%Cu-0.9%Mg-0.6%Mn-0.5%Si) とその強度を10%向上させたDM31 (Al-4.2%Cu-1.2%Mg-1.2%Mn-0.5%Si) と称する超ジュラルミン合金を開発した^{24), 25)}。ドイツではさらに Al-Zn-Mg 系の Constructal 8 (Al-7%Zn-2.5%Mg-1%Mn-0.2%Si) が開発された³⁾。その引張性質は、引張強さ 590 MPa、伸び 9~10% であるが、応力腐食割れが問題で実用化に至らなかったと言われている^{26), 27), 28)}。しかしながら、この合金開発はその後の日本の超々ジュラルミンの開発に繋がった^{1), 2)}。

3.2 日本における超ジュラルミン開発

3.2.1 住友における超ジュラルミン

1929年頃、住友伸銅所のジュラルミンの引張強さは 410~440 MPa 程度であった¹⁾。1931, 32年頃になると飛行機の性能向上につれて、材料の比強度の向上が要求された。住友の田邊友次郎博士は1933年8月から1934年4月にかけて、欧米に出張し航空機用アルミニウム合金などを調査した。この背景としては、各国が航空機用の超ジュラルミンやピストン用合金の開発でしのぎを削っていたことによる。報告書ではドイツに於ける軽合金については、「引張強さ 440 MPa 以上、出来得べくんば 490 MPa 以上のものを得んとする即ち超ジュラルミンの研究が盛んである。超ジュラルミンとして、Dürener Metallwerke の 681Z とその強度 10% 向上させた DM31 が開発されている」と述べている。また米国に於ける軽合金では、Alcoa の開発に係わるもので、「現今最も注目すべきは 24ST (注, T4 調質) 及び 24SRT (注, T3 調質) である。その組成は Al-4.2%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn で、これらのクラッド材もある」と述べている^{24), 25)}。

3.2.2 米国 24S の情報と調査

1933年頃には米国の 24S 合金の情報が日本に入ってくると、住友は海軍航空本部からの「御注意」もあり、9月に Alcoa 製の 24SRT 材を注文して、12月には入手しすぐに性能調査を行っている。12月の住友の社内研究報告書「米国製“24SRT”板 試験成績(第1報)」(松田)では、成分に関して、Al-3.98%Cu-1.59%Mg-0.46%Mn-0.16%Si-0.22%Fe で、「注意すべき点は、普通のジュラルミンに比し、(1) Mg の量の非常に大なること、(2) Si の量の小なること、(3) Fe の量の小なること、(4) 各板の成分よく一致せること、等で、Mg は焼入状態における引張強さ、降伏点を増し、伸びをも増加する性質を有する点より特にその量を増加したるもの…」と記している。24SRT 材は従来の超ジュラルミンよりも、Mg 量が多く、Si 量の少ないことが特徴であった。入手

した材料は引張強さ 470 MPa、耐力 390 MPa、伸び 16% である。

Alcoa 製の 24S を調査したにもかかわらず、1934年当時の住友の社内報告書を見る限り、住友では焼入れ焼戻しする含ケイ素超ジュラルミンが研究開発の対象であり、超ジュラルミンとして SD (Al-4.2%Cu-0.75%Mg-0.7%Mn-0.7%Si) を、また SA1 (Al-1.2%Mn-0.8%Cu) を被覆した合わせ板を SDC と称して、これらの合金を社内で制定したばかりであった。1934年8月31日海軍航空廠にて、SDC 研究会が開催されているが、ここでの議論も前述の含ケイ素超ジュラルミンで、45 kg/mm² (440 MPa) 級ジュラルミン板材 SDC の特性評価と各種形状での強度試験結果についてであった。1935年2月の社内研究報告書でも、海軍と陸軍での SD, SDC 規格制定の動向が書かれていた。

3.2.3 24S への方向転換

しかしながら、1935年5月頃からの社内研究報告書を見ると、T3 および T3C 合金 (注: T3, T3C は住友の合金名) の試験結果が報告されるようになる。「従来、SD 及 SDC 板二代ワッテ、コノ数ヶ月以前カラ、新配合ノ T3 (従来、SD ヨリ Mg 多シ) 並ニ之ノ中味トスル T3C 板ノ製造ガ開始セラレタ」とある。T3 押出材の成分は Al-4.14%Cu-1.36%Mg-0.68%Mn-0.14%Si-0.28%Fe で、まさに 24S 合金である。この頃から、住友は超ジュラルミンに関して、大きく舵を切ることとなる。

14S 系超ジュラルミンから 24S に転換した背景には、焼戻しが必要とすることでコストが高くなること、14S 系が T6 で使用するために、24S-T3 に比べて伸びが小さく加工性が劣ること、粒界腐食性が劣るといった性能面での問題があった。さらにこの切り替えができた背景に、満州の礬土頁岩や朝鮮半島の明礬石から製錬した国産アルミニウム地金には不純物が多くて 24S には使えなくて困っていたところに、1935年、台湾の高雄にアルミナ、電解工場が設立され、原料としてオランダ領ビントアン島からの不純物の少ないボーキサイトが入手できるようになったことがある^{1), 2), 29), 30)}。

4. 24S 開発の壁

Alcoa が 24S の開発に時間を要したのには、いくつかの理由が考えられる。第一には、研究体制の確立である。第二には、時効硬化を担っているものは何かという理論的な解明が遅れたことである。当初は英国の Gayler 女史の考え方かなり影響を受けたと考えられ、14S の開発が先行した。第三には、この開発が遅れた

最大の要因は地金の高純度化技術である。これが理論的な解明を遅らせた要因でもある。逆にこの高純度化技術で世界に先駆けて開発に成功したことが、Alcoaの24S開発成功に繋がっている。第四には、圧延、押出、鍛造といった加工技術の問題がある。そのほかに24Sの成分はWilmのジュラルミンに関する特許(DRP 204543, US1130785A)の範囲内にあるためにその特許権の存続期間が関係していることも考えられる。

4.1 Al-Cu-Mg合金の時効硬化理論

ジュラルミンの時効硬化に関しては、1922年にNPLのGayler女史がAl-CuAl₂-Mg₂Siの準三元系合金の状態図を明らかにし、ジュラルミンの硬化にはCuAl₂とMg₂Siの両方の析出硬化が寄与すると考えたことから始まる¹⁰⁾。その結果としてケイ素を増やした14Sなどケイ素を多く含む合金が開発された。時効硬化の研究に関しては日本の研究者も多く関与しているが³⁾、ここでは超ジュラルミンの研究開発に関して、主として住友の田邊友次郎博士と超々ジュラルミンの発明者五十嵐勇博士、京都大学の西村教授の研究を紹介する。奇しくも、五十嵐博士と西村教授は同年(1892年)の生まれである。田邊博士は、年齢は五十嵐博士より若い五十嵐博士の上司に当たる。これは五十嵐博士が30歳で住友合資会社に入社したことが関係している¹⁾。

まず、田邊博士の1935年住友伸銅鋼管・研究報告に発表した「ジュラルミン時効硬化の一考察」から見てみよう³⁰⁾。その研究目的では「ジュラルミンの時効硬化が主としてMg₂Siに帰せらるべきは、よし其機構に異論はあっても一般に認められてゐる。然るにArcherによれば、時効硬化は主としてMgに依ると。Archerの研究は“The hardening of metals by dispersed constituents precipitated from solid solution”なる論文³²⁾の一部を形づくりに過ぎず、且つ上記の如く不十分なるため爾来余り注目を引かず、之を確なる労作の発表を見ない。依って筆者は之を確むるため下記の実験を行った」とある。Archerの発表は1926年であった。田邊博士の実験は、24Sの開発が発表される2年前の1929年4月に行われた。この時使用した地金はアジア・アルミから入手した99.93%のインゴットである。 casting後の鉄量は0.05%、ケイ素は0.03%で、Mg₂Si量に換算して0.09%であった。2 mm板に圧延後510℃で1時間加熱後水焼入れして、室温での時効硬化を調べた。その結果「Siを含むこと極めて少き合金でも普通ジュラルミンと同様に時効硬化する。而して最終強度はMgの大なる程大なる」ことが明らかとなった。この結果をまとめて、「ジュラルミンの時効硬化はMg₂Siに依るにあらずし

て、Mg及Cu恐らくはMgCu₂の如き化合物に依るのではなからうか? 兎まれAl-Cu-Mg或はAl-Cu-Mg₂Si等の状態図の改変を要するものと信ぜられる」と。残念なことに田邊博士の研究はここで中断している。ここで中断した理由は不明だが、方向転換するだけの理論的な確信が持てなかったためか、欧米のように含ケイ素超ジュラルミンでの成果をすぐに求められたためかが考えられる。

五十嵐博士は、1937年住友金属工業・研究報告に「超ジュラルミン“SD”及超ジュラルクラッド“SDC”に就て」を報告している³³⁾。社内の研究報告書を見ると、研究自体は1935年頃行われている。丁度、住友が超ジュラルミンとして24Sに舵を切った頃である。五十嵐博士らは99.8%地金を使用し、Mn量は0.6%と固定して、Cu量、2.4~5%、Mg量を0.5~3.8%と変化させた合金を作製し、505~515℃から水焼入れ後7日間時効して強度を調べた。そのときの引張強度のマップをFig. 3に示す^{23), 33), 34)}。この図から、Cu, 4.1~4.7%、Mg, 1.2~1.8%で引張強さ50 kg/mm² (490 MPa) が得られることがわかる。Alcoaの開発した24Sの成分組成が最適であること示している。こうした基本的な実験結果がジュラルミンの出現以降なぜなかったのかと不思議に思われる。Alcoaの24S開発にいたるまでの公表された研究データは少ないので、この組成が選択された経緯はわからないが、Alcoaでも同様な結果が開発前に得られていると推察される。Fig. 4は公表されたAlcoaのデータの一例で、高純度アルミニウムを用いたAl-Cu-Mg合金の室温時効硬化特性に及ぼすMg量の影響を示す³⁵⁾。Mg量が多くなるほど室温時効硬化が速く、強度が高くなることがわかる。

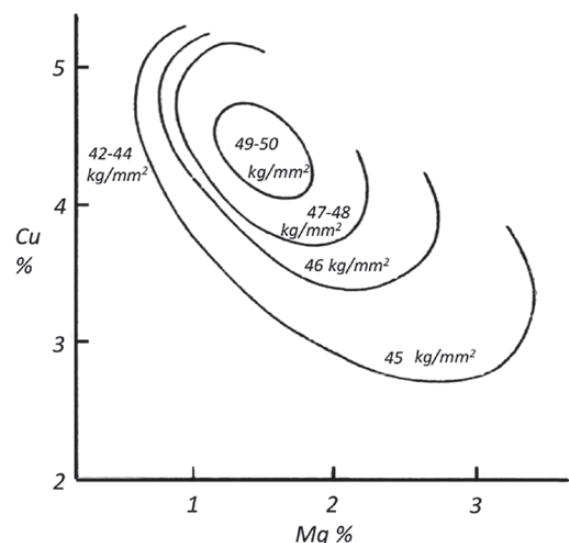


Fig. 3 Effect of Copper and Magnesium contents on the tensile strength of Al-Cu-Mg alloys^{23), 33), 34)}.

京都大学の西村秀雄教授も、1925年頃、銅やマグネシウムを含んだ合金を調べようとして、状態図の研究を始めたが、その頃まだ日本ではマグネシウムは製造されておらず純粋なものが手に入るのが困難な状況で研究は中断したことを述べている²⁶⁾。この当時「ジュラルミンの時効の原因は、 Al_2Cu と Mg_2Si という化合物の析出に関係したものと考えられていた。硬化の機構はとにかく、この化合物がアルミニウムに固溶していたものが時効によって析出する過程に硬化が生じると信じられていた。しかし、実際 Al_2Cu のみを含むアルミニウム銅合金も、 Mg_2Si のみを含むアルミニウム合金も、どれも焼入れして常温では時効をあまりしない。これが両方の化合物を含んだ時に、どうして常温で硬化が著しいのか不思議でならなかった。アルミニウム、マグネシウム、銅の三元系合金になると、どうしてジュラルミンのように常温時効が進むのか、この疑問に答えるような研究はなかった」ので、1934年頃、状態図の研究を再開した³⁶⁾。西村教授は、「ジュラルミンははじめ $\text{Al-CuAl}_2\text{-Mg}_2\text{Si}$ の準三元系として取り扱われたが、筆者はこれを Al-Cu-Mg 系として扱うことが合理的であると考えて、Al側の Al-Cu-Mg 系合金の状態図を研究した。その結果Alと平衡すべき三元化合物にSと名称を与え、その固溶度が24Sの時効の原因をなすことを提唱した」と述べている³⁷⁾。Fig. 5は西村教授の研究によってできた Al-Cu-Mg 系三元状態図である。このS相の組成比は、 CuAl と Mg_4Al_3 を結ぶ線上の化合物(7CuAl , $2\text{Mg}_4\text{Al}_3$)が最も近い組織と考え $\text{Al}_{13}\text{Cu}_7\text{Mg}_8$ とした³⁸⁾,³⁹⁾。その後、英国のRaynorらは西村教授の提案したS化合物を CuAl_2 と Mg を結ぶ直線上の化合物になるとして Al_2CuMg とした³⁷⁾。この相の組成は、教授の分析値とほぼ一致する。S相を考え Al-Cu-Mg 系合金の時効析出現象を解明したことは西村

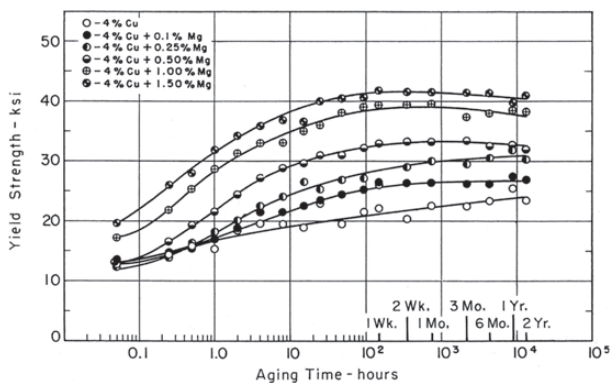


Fig. 4 Effect of the magnesium content on the room temperature aging characteristics of a high purity Al-4%Cu alloys³⁵⁾.

教授の大きな業績である³⁾,⁴⁰⁾。なお、ケイ素を増やして高温時効で高い強度が得られるのは、

(Al)+ CuAl_2 +Sの共存範囲の合金のものが

(Al)+ CuAl_2 +S+ Mg_2Si の区域の合金となり、次には

(Al)+ CuAl_2 + Mg_2Si から進んで

(Al)+ CuAl_2 + Mg_2Si +Siの区域の合金になる」からであると述べている⁴¹⁾。(Al)はAlの固溶体を示す。惜しむらくは、五十嵐博士、西村教授の研究はAlcoaの24Sが発表された後のことである。

4.2 不純物量と機械的性質

4.2.1 ジュラルミンの不純物

TeedのDuralumin and Its Heat-Treatmentに掲載されているジュラルミンの分析値はAl: 93.94%, Cu: 4.20%, Mg: 0.56%, Mn: 0.69%, Fe: 0.40%, Si: 0.21%である。英国のジュラルミンの成分規格ではCu: 3.5-4.5%, Mg: 0.4-0.7%, Mn: 0.4-0.7%, Fe: 0.7%以下, Si: 0.7%以下, Ti: 0.3%以下, Al: 残である⁴²⁾。日本の陸海軍航空材料規格では、高力アルミニウム合金第一種(ジュラルミン相当)の成分はCu: 3.3-4.2%, Mg: 0.3-0.7%, Mn: 0.3-0.7%, Fe: 0.6%以下, Si: 0.5%以下である⁴³⁾。何れにしても不純物の許容量が大きいことがわかる。ジュラルミンの不純物量はアルミニウムやマグネシウムの地金の不純物量に依存する。

4.2.2 ケイ素の影響

ソ連のPetrovは1938年の論文の緒言でジュラルミンの時効硬化について、「英国の研究者はマグネシウムについてケイ素と結びついて Mg_2Si を形成し、 CuAl_2 と一緒に室温での時効硬化に直接寄与していると確信していた。この考え方は他の研究者によっても語られ、この考え方が異なる幾つかの事実があるにもか

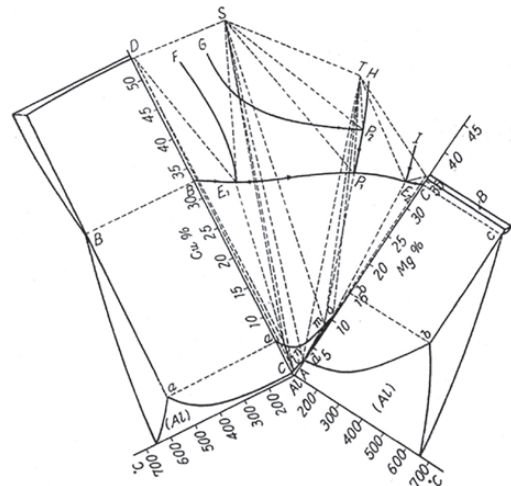


Fig. 5 Al-Cu-Mg Ternary phase diagram²³⁾,³⁸⁾.

Table 1 Effect of the silicon content on the tensile strength of Al-Cu-Mg alloys aged at room temperature (RT) and high temperature (150°C-48 h) and the increase in the tensile strength as a result of the age-hardening⁴⁴⁾.

Alloy	Content (mass%)					Tensile strength (kg/mm ²)			Increase in the tensile strength as a result of the age-hardening (%)		Reference
	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	As quenched	Aging at RT	Aging at 150°C-48 h	Aging at RT	Aging at 150°C-48 h	
1	3.55	0.48	—	0.02	0.03	(533°C) 25.3	37.3	—	47.5		Archer ³²⁾
2	4.51	0.51	—	0.04	0.04	(510°C) 27.6	39.3	40.0	42.4	45.0	Schmid & Wassermann ⁴⁵⁾
3	4.07	0.53	—	0.31	0.08	27.5	40.4	46.0	46.9	67.2	
4	4.2	0.5	—	0.01	0.02	(515°C) 26.2	38.3	—	46.2		Meissner ⁴⁶⁾
5	4.2	0.5	—	0.3	0.02	26.8	38.3	—	42.9		
6	4.2	0.5	0.6	0.01	0.02	32.5	43.5	—	33.8		
7	4.2	0.5	0.6	0.3	0.02	32.9	44.8	—	36.2		

かわらず、当時一般に受け入れられた。異なる見解として、1926年 Alcoa の Archer は Al-Cu-Mg 合金の(室温)時効硬化はケイ素の添加で増加するものではなく、ジュラルミンの時効硬化には Mg_2Si の存在が必ずしも必要ないと結論付けた。一方、高温時効については、ケイ素は時効硬化に寄与していることは明確である。ケイ素がないと室温時効も高温時効も同じ結果となる」と述べた⁴⁴⁾。Table 1 は時効強度に及ぼす不純物の影響をまとめたものである^{32), 44), 45), 46)}。Mn が添加されない場合、ケイ素の有無にかかわらず、室温時効での強度増加率は 42~48% である。高温時効での強度は、ケイ素がないと室温時効とほぼ同じであるが、ケイ素が 0.3% 含まれると高温時効での強度増加率は 67% になる。

4.2.3 鉄の影響

田邊博士のもとで超ジュラルミンを研究していた中田氏は「時局の進展と共に資源の節約が益重要な問題となってくる」として超ジュラルミン (24S) に対する鉄の影響を検討した⁴⁷⁾。99.8% のアルミニウム地金を用いて鉄量を 0.2~1.2%, 0.2% ごとに変化させた鋳塊を圧延により 1 mm 板にして、475~505°C で 1 時間加熱し室温時効させた材料の引張強さと伸びを Fig. 6 に示す。鉄が増えることで引張強さも伸びも低下することがわかる。鉄が増加することで Al-Cu-Fe 系の晶出物や析出物が増加して、銅の濃度低下の原因となる。これらの化合物は溶体化処理では分解せずに残存し伸びの低下の原因ともなっている。

4.3 地金の高純度化技術

4.3.1 地金の不純物

アルミニウム地金の純度は製錬の方法に依存する。世界で初めてアルミニウムの量産を行ったフランスの

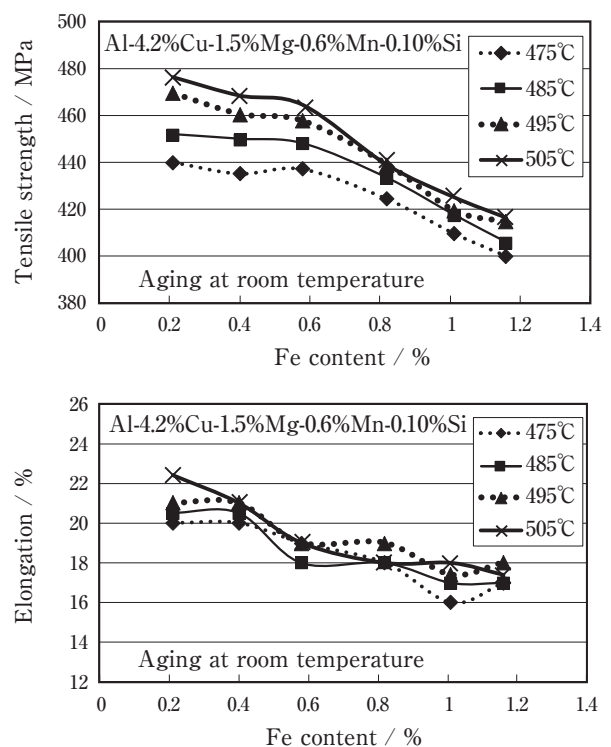


Fig. 6 Effect of the iron content and the quenching temperatures on the tensile strength and the elongation of Al-4.2%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn-0.10%Si alloy aged at room temperature⁴⁷⁾.

Sainte-Claire Deville (ドヴィーユ) はナトリウムによる還元法でアルミニウムを製造したが、その純度は 97% 程度であった⁴⁸⁾。ホール・エルー法による電解製錬が開発されても純度が 99.7% 以上のものができなかった (現在では 99.85~99.9% が一般的)。不純物の多くは電解浴やアルミナ、陽極カーボンに起因している。C. Grard の Aluminium and Its Alloys によれば、1921 年当時のフランスの地金規格では Grade I: 99.5%, 鉄とケイ素のトータルは 0.5% 以下

Crade II : 99.0%, 鉄とケイ素のトータルは1.0%以下
 Grade III : 98-99%, 鉄とケイ素のトータルは2%以下
 不純物としては, (a) Fe, Si, (b) Carbides, Sulphides, Cu, Zn, Sn, Na, N, B, Ti, (c) Aluminaであるが, Aluminaは分析するとAlと一緒にになってしまうことが問題であった⁴⁹⁾。米国, 英国, ドイツ各国の規格も不純物量の規定は若干異なるがほぼ似ている。

4.3.2 精製技術の進歩

溶融塩を用いた最初の高純化プロセスは1900年Alcoaの電気技師であったW. Hoopesによってなされた⁴⁸⁾。Hoopesの提案は, 三層になった液体の精製槽を用いるもので, 溶けたアルミニウムを陰極としてこれより重い電解浴の上に浮かせ, その電解浴の下により重い溶けた合金を陽極として配置するものであった。1919年頃, HoopesはAlcoaの研究陣と一緒に工業的生産法を完成させた。

Fig. 7は三層電解精製炉を示す^{48), 50)}。電解浴は水晶石, アルミニウムフッ化物, バリウムフッ化物, ナトリウムフッ化物, アルミナで構成されている。1000℃で純アルミニウムが電解浴に浮くためには80%の水晶石に20%のバリウムフッ化物が必要である。こうして得られる平均の純度は99.8%以上である。実際, 多くのメタルは99.90%であり, その幾つかは99.99%の純度のものが得られた。W. Hoopesは1924年1月亡くなっ

た。Hoopesの出願した多くの特許は1925年登録されている⁴⁸⁾。この頃, 高純度地金が工業的に利用できる段階になってジュラルミン17Sの機械的特性及ぼす不純物の影響が明らかになったと考えられる。前述の田邊博士やPetrovが引用したArcherの論文はこのような経緯から発表されたものと思われる。

5. おわりに

24S (2024) は今なお航空機に広範囲に利用されている合金である。現在でもその不純物量を少なくした合金が使用されているだけで, 2000系ではそれ以上の強度を有する合金はできていない。ジュラルミンが発明されて, そのマグネシウムを1%増やした合金をすぐに開発できなかったのは, 特許上の問題もあるが, 技術的には99.8%以上の高純度地金がなかったためと考えられる。Alcoaは高純度化技術を世界に先駆けていち早く完成させ, 24Sの開発に繋げた。さらに17Sや14Sから24Sへの生産は, マグネシウムを1%増加させただけだが, 製造がより困難になる。この合金を製造するには, 溶解, 鋳造, 圧延技術の進歩が欠かせなかったと, AlcoaのJ.A. Nock, Jr.は述べている⁵¹⁾。24Sは地金の製錬・精製技術と板製品の圧延加工技術を併せ持ったAlcoaの強みが発揮された合金である。残念ながら日本にはここまでの技術がなかった。田邊博士は1935年

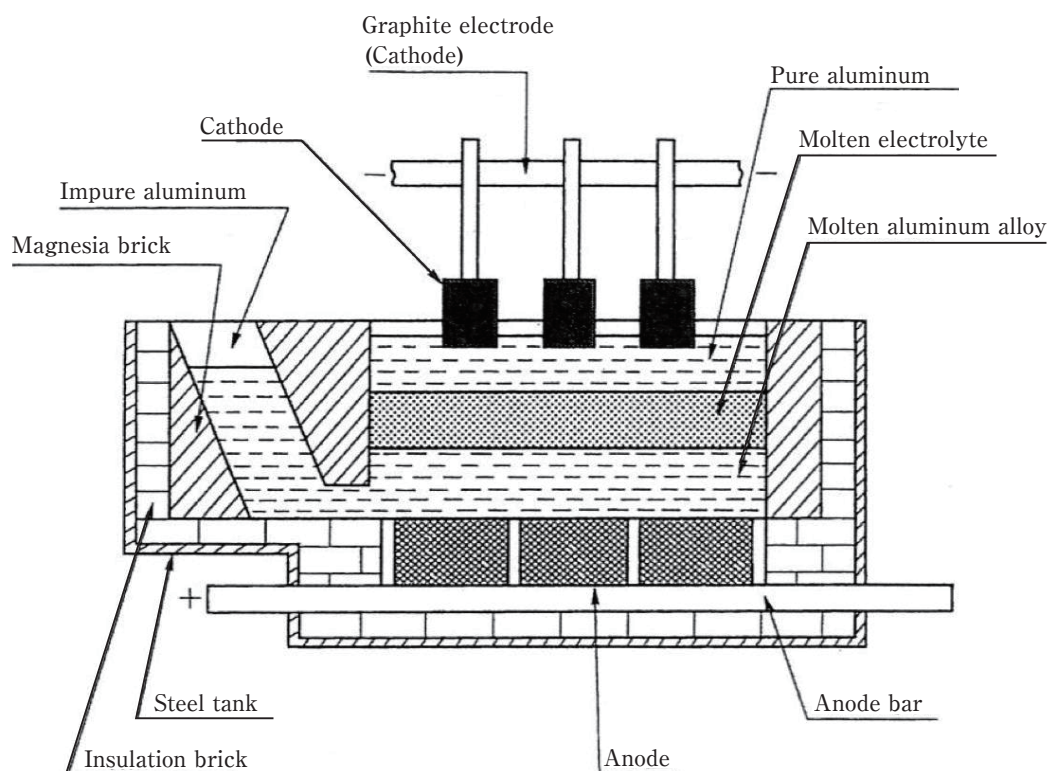


Fig. 7 Diagram of the three-layer aluminum refining cell (Hoopes' process)^{48), 50)}.

7月31日付けの社内研究報告書「所謂『超ジュラルミン』ヲ截ル」で自戒を込めて、「米国の24Sは99.8%のような高純度地金が相当自由に使える国柄で発達したものである。99.8%地金の輸入が途絶えた暁はどうするか、深く思わざるべからず」、しかし「将来、高級超ジュラルミンはSiフリー、Feフリーの字義通り、Al-Cu-Mg合金によって支配さるべきは確信にて疑わざる処。」と述べている。この直後に、Alcoaの超ジュラルミンに対抗すべく、住友の五十嵐勇博士による超々ジュラルミンの研究開発開始の意思を示した8月10日付けの社内研究報告書「強力軽合金の探求 (No.1)」がでてきて新たな挑戦が始まった。

参考文献

- 1) 吉田英雄：軽金属, **65** (2015), 508-516, 590-598, 627-637.
- 2) 吉田英雄：軽金属, **66** (2015), 26-38, 97-106, 136-149.
- 3) 幸田成康：時効硬化研究の歩み, 合金の析出, 幸田成康監修, (1972), 丸善, 1-53, 金属学への招待, アグネ技術センター, (1998), 95-143.
- 4) O.H. Duparc: Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin, *Z. Metallkunde*, **96** (2005), 398-404.
- 5) P.W. Brooks: Zeppelin: Rigid Airships, 1893-1940, Smithsonian Institution Press, (1992), 78.
- 6) H.Y. Hunsicker: History of Precipitation Hardening, The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy, ed. by C.S. Smith, Gordon and Breach Science Publishers, (1963), 271.
- 7) M.B.W. Graham and B.H. Pruitt: R&D for Industry, A Century of Technical Innovation at Alcoa, Cambridge, (1990).
- 8) 清水啓：アルミニウム外史 (上巻), 戦争とアルミニウム, カロス出版, (2002).
- 9) D. Hansen and Marie L.V. Gayler: *J. Inst. Metals*, **26** (1921), 321-359.
- 10) Marie L.V. Gayler: *J. Inst. Metals*, **28** (1922), 213-252.
- 11) Marie L.V. Gayler: *J. Inst. Metals*, **29** (1923), 507-528.
- 12) P.D. Merica, R.G. Watenberg and J.R. Freeman: *Trans. of AIME*, **64** (1921), 3-25.
- 13) P.D. Merica, R.G. Watenberg and H. Scott: *Trans. of AIME*, **64** (1921), 41-79.
- 14) R.S. Archer and Z. Jeffries: *Trans. of AIME*, **71** (1925), 828-863.
- 15) 西村秀雄：随筆・軽合金史 (第20回), 軽金属時代, **No.191** (1950), 2-4.
- 16) J.T. Staley: History of Wrought-Aluminum Alloy Development, Aluminum Alloys-Contemporary Research and Applications, edited by A.K. Vasudevan and R.D. Doherty, Academic Press, Inc. (1989), 3-31.
- 17) W.A. Anderson: Precipitation From Solid Solution, *ASM*, (1959), 150-207.
- 18) Aluminum, Vol.1, Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagrams, Vol.2 Design and Application, Vol.3 Fabrication and Finishing, edited by K.R. Van Horn, *ASM*, (1967).
- 19) Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, edited by J.E. Hatch, *ASM International*, (1984).
- 20) <http://www.boeing.com/history/products/dc-3.page>
- 21) K.L. Meissner: *J. Inst. Metals*, **44** (1930), 207-240.
- 22) K.L. Meissner: *J. Inst. Metals*, **45** (1931), 187-208.
- 23) 西村秀雄：アルミニウム及其合金, 共立社, (1941), 213-246.
- 24) 田邊友次郎：住友金属工業・研究報告, **第2巻, 第10号** (1937), 1021-1040.
- 25) 田邊友次郎：日本金属学会誌, **1** (1937), 107-128.
- 26) 西村秀雄：随筆・軽合金史 (其15), 同上, **No.186** (1950), 2.
- 27) W. Sander: *Z. Metallkunde*, **19** (1927), 21.
- 28) *ibid.*: *J. Inst. Metals*, **37** (1927), 445.
- 29) グループ38：アルミニウム製錬史の断片, カロス出版, (1995), 8.
- 30) 秋津裕哉：わが国のアルミニウム製錬史にみる企業経営上の諸問題, 建築資料研究社, (1995), 59.
- 31) 田邊友次郎：住友伸銅鋼管・研究報告, **第2巻, 第4号** (1935), 315-317.
- 32) R.S. Archer: *Trans. of the American Society for Steel Treating*, **10** (1926), 718-757.
- 33) 五十嵐勇：住友金属工業・研究報告, **第2巻, 第10号** (1937), 991-1020.
- 34) 田邊友次郎, 堀慥爾, 東尾伸吉：住友金属工業・研究報告, **第4巻, 第4号** (1941), 301-328.
- 35) W.L. Fink, D.W. Smith and L.A. Willey: Age Hardening of Metals, *ASM*, (1940), 46.
- 36) 西村秀雄：随筆・軽合金史 (第23回), 軽金属時代, **No.194** (1950), 17.
- 37) 西村秀雄：続・軽合金史, (第六回), 軽金属時代, **No.227** (1953), 22.
- 38) 西村秀雄：日本金属学会誌, **1** (1937), 8-18.
- 39) 西村秀雄：日本金属学会誌, **1** (1937), 59-71.
- 40) 村上陽太郎：第31回軽金属セミナー, 特別講演, 軽金属学会, (2008), 1-27.
- 41) 西村秀雄：日本金属学会誌, **1** (1937), 262-270.
- 42) P.L. Teed: Duralumin and Its Heat-Treatment, Charles Griffin & Company, (1937), 1-9.
- 43) 陸海軍航空材料規格 (アルミニウム及其の合金ノ部): 陸軍航空本部, 海軍航空本部, (1939).
- 44) D.A. Petrov: *J. Inst. of Metals*, **62** (1938), 81-100.
- 45) E. Schmid and G. Wassermann: *Metallwirtschaft*, **7** (1928), 1329-1355.
- 46) K.L. Meissner: *Z. Metallkunde*, **21** (1929), 328-332.
- 47) 中田兵次：住友金属工業・研究報告, **第4巻, 第4号** (1941), 329-334.
- 48) J.D. Edward: The Aluminum Industry Vol.1, Aluminum Products and Their Fabrication, by J.D. Edwards, F.C. Frary and Z. Jeffries, McGraw-Hill Book Company, (1930), 1-15, 299-335.
- 49) C. Grard: Aluminum and Its Alloys, Constable & Company, (1921), 15-17.
- 50) 土橋倫男：軽金属基礎技術講座, 軽金属学会 (1985), 1-12.
- 51) J.A. Nock, Jr.: Physical Metallurgy of Aluminum Alloys, *ASM*, (1949), 167.



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
超々ジュラルミン研究所, 博士 (工学),
(元) (株) UACJ R&D センター 顧問