

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*

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1931年米国の Alcoa によって開発された合金で45 kg/mm²(440 MPa)以上の強度が得られ、現在では超ジュラルミンとも呼ばれる。これに対抗すべく、日本の海軍は住友金属に対し2024よりも高強度の60 kg/mm²(590 MPa)以上の合金開発を要求した。住友金属は1935年に五十嵐勇博士(1892-1986)を中心に研究を開始し、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。超々ジュラルミンはESD(Extra Super Duralumin)とも言われ、それが零式艦上戦闘機主翼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⁾。米軍は、1942年、アリューシャン列島で無傷の零戦を捕獲してその性能を徹底的に調べ、主翼に2024よりも高強度の超々ジュラルミンが使用されていること突き止め、それを基に1943年 Alcoa は7075(旧 Alcoa 呼称75S)を開発した。7075は超々ジュラルミンの応力腐食割れ防止に最も重要な必須成分であるクロム添加量は同じとし、他の亜鉛、マグネシウムなどの添加量を少々変えて強度を落とし、製造を容易にした合金で、超々ジュラルミンが生みの親といえる。日本ではこうした経緯から7075も含めて超々ジュラルミンと呼ばれることが多い。

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1931年まで約20年もかかっている。ジュラルミン(Al-4%Cu-0.5%Mg-0.6%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Al-4%Cu-0.6%Mn合金に0.5%Mg添加して室温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°C以

* 超々ジュラルミン研究所；代表(元株式会社 UACJ 技術開発研究所(現 R&D センター))

Why was Super Duralumin 24S (2024) Developed in the United States?; Hideo Yoshida (ESD Laboratory, Nagoya. Former UACJ Corporation, Research & Development Division, Nagoya)

Keywords: Super Duralumin, Alcoa, age hardening, Al-Cu-Mg alloy, 2017, 2014, 2024, impurity, electrolytic refining cell
2018年2月20日受理[doi:10.2320/materia.57.263]

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、同社技術役員の R. Beck 博士の協力のもとで工業化に成功した⁽¹⁾⁻⁽³⁾。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⁽³⁾。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からジュラルミンが使われ、1916年までに720トン生産された⁽⁴⁾。

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275MPa、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⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

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(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

(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。

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⁽⁷⁾。1922年には、 $Al-CuAl_2-Mg_2Si$ 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 $CuAl_2$ と Mg_2Si の両方の析出硬化が寄与すると考えた⁽⁸⁾。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 $CuAl_2$, Al_6Mg_4Cu , Al_3Mg_2 であることを報告した⁽⁹⁾。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も時効硬化には微量に含まれている Mg_2Si も関与していると考えた。

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⁽³⁾。彼は1919年米国鉱山冶金学会(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⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。Merica らは、Cu 3.74%, Mg 1.08%, Fe 0.52%, Si 0.3%を含む合金で515°Cから焼入れして125°Cで14日間時効すると引張強さ 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⁽⁶⁾。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⁽¹²⁾。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(1892-1978)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⁽¹³⁾。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⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾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⁽²⁾。

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0.5%を1.5%に増加させたもので、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する。これを24S 型超ジュラルミンと称したが⁽²⁾、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⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。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、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 である⁽¹⁴⁾。

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-Duralmin”, “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⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。論文で Super-Duralumin が出てくるのはこれが最初である⁽²⁰⁾。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。こうした基礎研究をもとに、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⁽²¹⁾⁽²²⁾。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⁽²⁾。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⁽²³⁾⁽²⁴⁾。しかしながら、この合金開発はその後の日本の超ジュラルミンの開発に繋がった⁽¹⁾。

(2) 日本における超ジュラルミン開発

1) 含ケイ素超ジュラルミンの研究

1929年頃、住友伸銅所のジュラルミンの引張強さは42~45 kg/mm² (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、住友も超ジュラルミンの研究開発を始めた。当初は Al-Mg-Zn 系合金や含ケイ素超ジュラルミンの研究開発を行っていた。住友の田邊友次郎博士(1895-1957)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、各国で航空機用の超ジュラルミンやピストン用合金の開発が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 45 kg/mm²(440 MPa)以上、出来得べくんば 50 kg/mm²(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681ZB 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)および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⁽²¹⁾⁽²²⁾。

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)」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 48 kg/mm² (470 MPa)、耐力 40 kg/mm² (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。

2) 24S への転換

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。

含ケイ素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、含ケイ素超ジュラルミンが 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、1935年、台湾の高雄にアルミナ、電解工場が設立され、オランダ領ビンタ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) (25) (26)}。

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、材料の研究開発体制確立の遅れである。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 女史の考え方に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。

(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⁽⁸⁾。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⁽²⁾、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、五十嵐博士の入社年度が遅かったため業務上は上司であった。

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⁽²⁷⁾。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⁽²⁸⁾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。铸造後の鉄量は 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°C 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⁽²⁹⁾。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、505~515°C から水焼入れ後 7 日間時効したときの強度マップを図 1 に示す^{(20) (29) (30)}。この図から、Cu、4.1~4.7%、Mg、1.29~1.8% 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

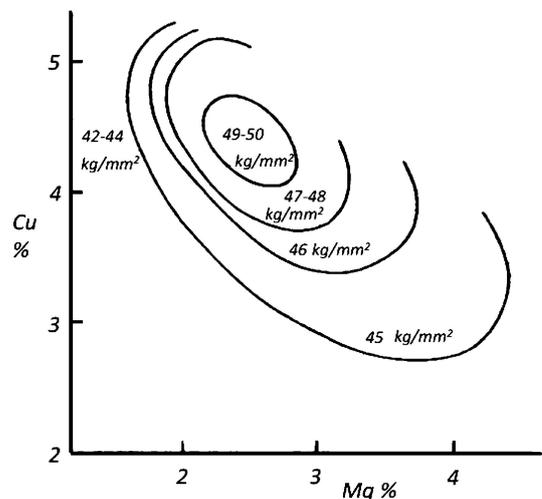


図 1 ジュラルミン系合金の引張強さに及ぼす銅、マグネシウム添加量の影響^{(20) (29) (30)}。

ていると推察される。図2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⁽¹⁵⁾⁽³¹⁾。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。

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、その頃まだ日本にマグネシウムはでき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⁽²³⁾。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⁽³²⁾。西村教授は、「ジュラルミンははじめ Al-CuAl₂-Mg₂Si 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⁽³³⁾。図3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 Mg₄Al₃ を結ぶ線上の化合物(7CuAl, 2Mg₄Al₃) が最も近い組織と考え Al₁₃Cu₇Mg₈ とした⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。その後、英国の Raynor らは西村教授の提案した S 化合物を CuAl₂ と Mg を結ぶ直線上の化合物になるとして Al₂CuMg とした⁽³³⁾。この相の組成は、教授の分析値とはほぼ一致する。S 相を考え Al-Cu-Mg 系合金の時効析出現象を解明したこ

とは西村教授の大きな業績である⁽²⁾⁽³⁶⁾。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) + CuAl₂ + S の共存範囲の合金のものが (Al) + CuAl₂ + S + Mg₂Si の区域の合金となり、次には (Al) + CuAl₂ + Mg₂Si から進んで (Al) + CuAl₂ + Mg₂Si + Si の区域の合金になる」からであると述べている⁽³⁷⁾。(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。

(2) 不純物量と機械的性質

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⁽³⁸⁾。日本の陸海軍航空材料規格では、高力ア

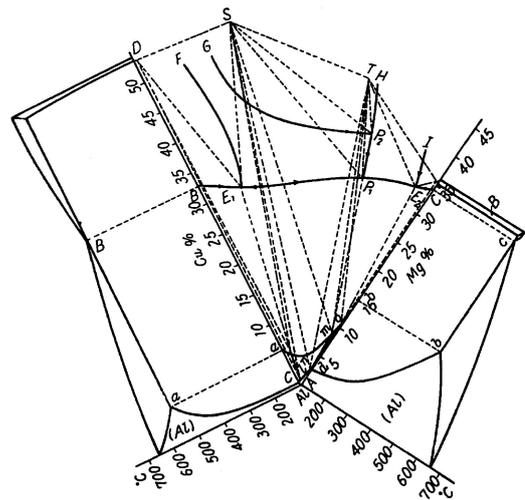


図3 Al-Cu-Mg 系三元状態図⁽²⁰⁾⁽³⁴⁾。

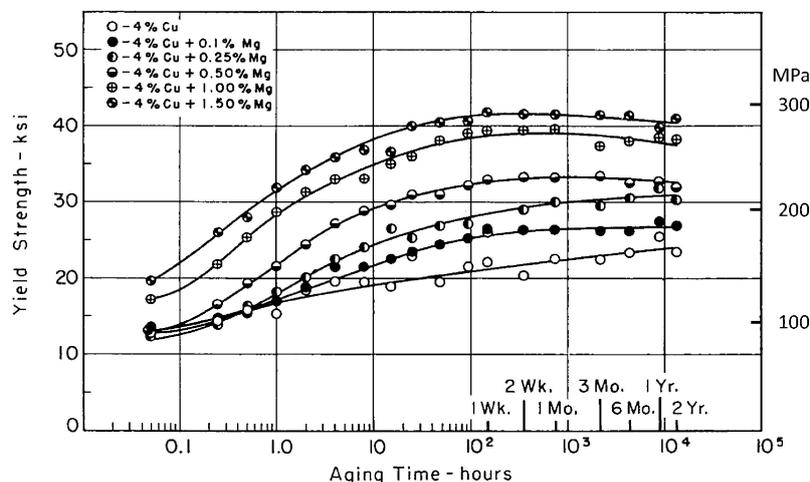


図2 高純度 Al-4%Cu-Mg 合金の室温時効硬化(耐力)に及ぼすマグネシウム量の影響⁽¹⁵⁾⁽³¹⁾。

表1 Al-Cu-Mg合金の室温時効および高温時効後の引張特性に及ぼすケイ素の影響⁽⁴⁰⁾.

| 合金 | 成分 (mass%) | | | | | 引張強さ (MPa) | | | 増加率 (%) | | 参 照 |
|----|------------|------|-----|------|------|------------|-------|------------|---------|------------|-------------------------------------|
| | Cu | Mg | Mn | Si | Fe | 焼入れ直後 | 室温時効後 | 150°C-48 h | 室温時効後 | 150°C-48 h | |
| 1 | 3.55 | 0.48 | — | 0.02 | 0.03 | 248 | 366 | — | 47.4 | — | Archer ⁽²⁸⁾ |
| 2 | 4.51 | 0.51 | — | 0.04 | 0.04 | 270 | 385 | 392 | 42.4 | 44.9 | Schmid & Wassermann ⁽⁴¹⁾ |
| 3 | 4.07 | 0.53 | — | 0.31 | 0.08 | 270 | 396 | 451 | 46.9 | 67.3 | |
| 4 | 4.2 | 0.5 | — | 0.01 | 0.02 | 257 | 375 | — | 46.2 | — | Meissner ⁽⁴²⁾ |
| 5 | 4.2 | 0.5 | — | 0.30 | 0.02 | 263 | 375 | — | 42.9 | — | |
| 6 | 4.2 | 0.5 | 0.6 | 0.01 | 0.02 | 319 | 426 | — | 33.8 | — | |
| 7 | 4.2 | 0.5 | 0.6 | 0.30 | 0.02 | 322 | 439 | — | 36.2 | — | |

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⁽³⁹⁾. 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.

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, $CuAl_2$ と一緒になって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, この考え方と異なる幾つかの事実があるにもかかわらず, 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⁽⁴⁰⁾. 表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⁽²⁸⁾⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴²⁾. 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42~47%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.

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⁽⁴³⁾. 99.8%のアルミニウム地金を用いて鉄量を0.2~1.2%, 0.2%ごとに変化させた铸塊を圧延により1mm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図4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.

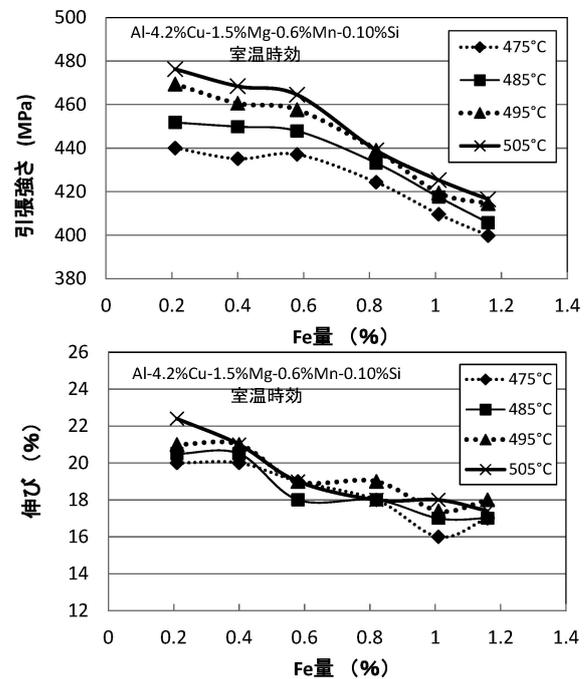


図4 Al-4.2%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn-0.10%Si合金の室温時効後の引張強度と伸びに及ぼす鉄量と焼入れ温度の影響⁽⁴³⁾.

(3) 地金の高純度化技術

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 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⁽⁴⁴⁾. 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%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. Gard 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

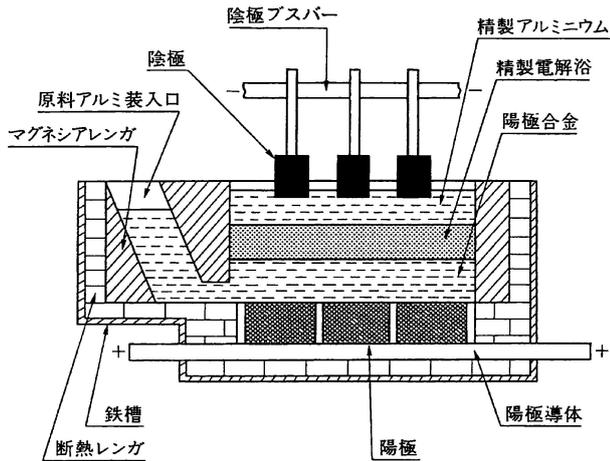


図5 三層電解精製炉の構造⁽⁴⁶⁾。

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 と一緒になってしまうことが問題であった⁽⁴⁵⁾。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。

2) 精製技術の進歩

熔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. Hoops によってなされた⁽⁴⁴⁾。Hoops 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, Hoops は Alcoa の研究陣と一緒に工業的生産法を完成させた。図5は三層電解精製炉を示す⁽⁴⁶⁾。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°C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. Hoops は1924年1月亡くなった。Hoops の出願した多くの特許は1925年登録されている⁽⁴⁴⁾。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の機械的特性及ば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, 2024系合金で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大きな理由は, 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の生産から24Sへの生産は, マグネシウムを1%増加させたただだが, 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, 圧延技術の進歩がかかせなかったと, Alcoa の J.A. Nock, Jr. は述べている⁽⁴⁷⁾。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7月31日付けの社内研究報告書「所謂「超ジュラルミン」ヲ載ル」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)」ができて新たな挑戦が始まった。

本稿を執筆するにあたり, 株式会社 UACJ R & D センターの書庫に保管されている戦前からの研究報告書並びに各国の金属学会関係の雑誌, 書籍を参考にさせていただきました。取締役兼専務執行役員 洪江和久 R & D センター所長はじめ関係者のご厚意に厚くお礼申し上げます。

文 献

- (1) 吉田英雄 : 軽金属, **65**(2015), 508-516, 590-598, 627-637, **66**(2016), 26-38, 97-106, 136-149.
- (2) 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.
- (3) O. H. Duparc: Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin, *Z. Metallkde*, **96**(2005), 398-404.
- (4) 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.
- (5) M. B. W. Graham and B. H. Pruitt: R&D for Industry, A Century of Technical Innovation at Alcoa, Cambridge, (1990).
- (6) 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).
- (7) D. Hansen and Marie L. V. Gayler: *J. Inst. Metals*, **26**(1921), 321-359.
- (8) Marie L. V. Gayler: *J. Inst. Metals*, **28**(1922), 213-252.
- (9) Marie L. V. Gayler: *J. Inst. Metals*, **29**(1923), 507-528.
- (10) P. D. Merica, R. G. Watenberg and J. R. Freeman: *Trans. of AIME*, **64**(1921), 3-25.
- (11) P. D. Merica, R. G. Watenberg and H. Scott: *Trans. of AIME*, **64**(1921), 41-79.
- (12) R. S. Archer and Z. Jeffries: *Trans. of AIME*, **71**(1925), 828-863.
- (13) 西村秀雄 : 随筆・軽合金史(第20回), 軽金属時代, No. 191 (1950), 2-4.

