



## ジュラルミンから超々ジュラルミンまで 合金開発の歴史と今後の課題\*

吉田 英雄\*\*

### From Duralumin to Extra Super Duralumin — History of Alloy Development and Future Challenges —\*

Hideo Yoshida\*\*

#### 1. はじめに

ジュラルミンと聞いてジュラルミン製靴や銀色に輝く飛行機を想像される方もおられよう。しかし正確にどんな金属だと答えられる方は少ないと思う。世の中にはジュラルミンとアルミニウムの区別もついていない方も多し。金属材料の専門家であれば、時効析出型合金の代表例としてジュラルミンがありAlとCuが添加されているくらいは講義で教わったと思うが、Mgが添加されていることは知らない場合が多い。Mgが添加されることがいかに重要であるかを正しく理解することは意外と難しいと思う。まずは本論に入る前にジュラルミンから超ジュラルミン、超々ジュラルミンまでの合金開発の歴史および航空機との関係を概括する。そして、これらの合金の特性とそれがなぜ開発できたのか、今後さらに検討すべき課題を明らかにする。最後に、今後日本が超々ジュラルミンを超える高強度合金を開発する上での学問的にも工業的にも重要な課題を明らかにし、合金開発の展望を述べる。合金開発の詳細な歴史的な検討は軽金属学会誌の「軽金属」<sup>1)~6)</sup>や国立科学博物館の技術の系統化調査報告「航空機用アルミニウム合金の系統化調査」<sup>7)</sup>で述べた。また一般の読者向けに「超々ジュラルミンと零戦」<sup>8)</sup>という本も出版したので、それらを参照していただきたい。

#### 2. 戦前の航空機用アルミニウム合金開発と航空機の歴史

##### 2.1 欧米のジュラルミン、超ジュラルミン開発

1906年ドイツのヴィルム (A. Wilm) がMgを添加したAl-Cu-Mg合金を焼入れ後室温に保持すると時効硬化を示すことを発見し、1909年これをジュラルミンと命名して工業化された。この材料がドイツのツェッペリン飛行船に採用され、第一次世界大戦でドイツがロンドンを空爆するのに大いに利用された。これに刺激を受けた各国の軍事関係者はこぞってジュラルミンを用いた飛行船を作り始めた。一方で、研究者にはジュラルミンよりさらに高強度のアルミニウム合金開発を望むようになった。各国の研究者はこれに応え、ジュラルミンにSiを添加した合金を研究するようになり、ジュラルミンより高強度の超ジュラルミンが開発された。ここでなぜSiが添加されたのかには非常に興味深い歴史がある。Table 1に本稿で述べるジュラルミン、超ジュラルミン、超々ジュラルミン等の成分、機械的性質をまとめる<sup>9)~13)</sup>。

アメリカでは1916年海軍がフランスで墜落したツェッペリン飛行船の残骸を入手して、アルミニウム製錬事業で規模を拡大したアルコアにジュラルミンと同等のアルコア合金17S (現2017) を製造させて、海軍の飛行船を建造した。一方、アルコアはそれまでの製錬一辺倒の研究体制を改め、新地金の拡販のために当時アメリカ最高の非鉄金属研究者を抱えていたACC (Aluminum Casting Company) のリナイト研究所 (Lynite Laboratories) を手に入れ、アルコアの研究部

\* 日本金属学会会報 までりあ, 60 (2021), 391-398 より転載, 加筆補正。

This paper is the revision of the paper published in *Materia Japan*, 60 (2021), 391-398, by The Japan Institute of Metals and Materials.

\*\* 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, Adviser, Research & Development Division, UACJ Corporation)

**Table 1** Compositions and mechanical properties of Duralumin, super duralumin (14S, 24S), Extra Super Duralumin and 75S.

	Alcoa and Sumitomo designation	International designation	Registered compositions (mass%)							Typical tensile properties				Lower limit of tensile properties		
			Cu	Mg	Mn	Si	Zn	Cr	Fe	Temper	Tensile Strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile Strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
Duralumin	17S	2017	3.5-4.5	0.40-0.80	0.4-1.0	0.2-0.8	0.25	0.10	0.7	T4	427	275	22	355	195	15
Super Duralumin	14S	2014	3.9-5.0	0.20-0.80	0.4-1.2	0.50-1.2	0.25	0.10	0.7	T6	482	413	13	440	390	6
Super Duralumin	24S	2024	3.8-4.9	1.2-1.8	0.30-0.9	0.50	0.25	0.10	0.50	T3	482	345	16	440	295	15
Extra Super Duralumin	ESD	-	1.5-2.5	1.2-1.8	0.3-1.0	(0.6)	6.0-9.0	0.1-0.4	(0.6)	T6	588	519	14	520	441	8
	75S	7075	1.2-2.0	2.1-2.9	0.30	0.40	5.1-6.1	0.18-0.28	0.50	T6	565	496	11	525	460	6

Notes : 1) Compositions and mechanical properties of ESD were referred to references<sup>9,10)</sup>,  
 2) Compositions and mechanical properties except ESD were referred to references<sup>11,12)</sup>,  
 3) Lower limit was referred to references<sup>12,13)</sup>.

門と合併させた。リナイト研究所から移ってきたジェフリース (Z. Jeffries, 日本では日本金属学会のジェフリース賞で有名な研究者) らに新合金開発を行わせた。その結果、Si添加の超ジュラルミン14S (2014) と呼ばれる合金を開発した。しかし、この合金は17Sと異なり高温時効を必須としたため、高強度は得られるが伸びが低下し、曲げ加工を必須とする航空機の外板や骨格に容易に適用できないという問題が生じた。ここで1931年新たに発明されたのが24S (2024) である。この合金は焼入れして室温時効で高強度が得られ、伸びも高いので17Sから24Sに置き換わった。この24Sはジュラルミンの成分のMgを0.5%から1.5%にただけであるが、なぜこのような合金がジュラルミンができてからすぐにはできなかったのか非常に不思議であった。もちろんジュラルミンの時効硬化機構を理解するのに時間がかかるとしても20年も要するだろうかというのが率直な疑問である。それもなぜイギリスやドイツではなく、アメリカでできたのであろうか、ここに問題を解く鍵がありそうである<sup>14)</sup>。

**2.2 航空機の発達**

第一次世界大戦では、飛行機は高高度を飛行する飛行船には及ばなかったが、飛行船に対抗するために飛行機の開発が急ピッチで進んだ。ドイツでは1919年エンカースが波板状ジュラルミンを機体に用いた全金属製旅客機を開発した。さらにこれは片持ち式低翼単葉機という非常に先進的な機体であった。しかしながら世界的に本格的な全金属製になるのは1930年代である。それまでは木製と金属製の混合構造で、複葉機が主流であった。飛行機は飛行船に比べて大量には運べないが、速度が速いのが利点であった。

アルコアが開発した24Sが最初に使用されたのは1935年初飛行の全金属製双発の民間旅客機DC-3である。DC-2に比して定員を5割増としながら、その運航

経費は僅か3%ほどの増に過ぎなかった。「飛ばせば儲かる飛行機」の出現は、航空輸送の発展において画期的なことであった。これはひとえに24S開発によるところが大きかった。さらに第二次世界大戦では、軍用輸送機 (米軍C-47スカイトレイン、英軍ダコタ) としても活躍し1945年までに約1万機生産された。アルコアは耐食性を向上させるために、芯材の17Sや24Sに純アルミニウム板を表層に貼り合わせたクラッド技術によりアルクラッド材を開発した。このアルクラッド材は航空機外板に用いられた。

**2.3 日本における合金開発と航空機**

日本においても海軍がドイツの飛行船に関心を持っていて、1916年イギリスで墜落したツェッペリン飛行船の残骸を日本に持ち込み、住友に分析させジュラルミンと同じものを作らせた。しかし日本には当時アルミニウム板を工業生産するだけ技術がなかった。日本は第一次世界大戦で戦勝国であったため、その賠償として住友も陸海軍と共同で1922年敗戦国のドイツに「ジュラルミン製造技術習得団」を派遣し、鑄造、圧延、押出、鍛造の技術を学んだ。その一方で、1930年には新地金の販路先として日本進出を考えていたアルコア (後にアルキャン) と技術提携して大阪の桜島に新工場を建設した。

合金開発においても1932年頃から超ジュラルミンの研究を本格的に開始した。陸海軍と共同で欧米の研究をベースに開発を進め、Siを含んだ超ジュラルミンを開発したが、1935年春、なぜか急遽アメリカの24Sに切り替わった。この24Sは当時海軍が開発していた九六式艦上戦闘機に採用された。24Sの引張強さは45~50 kg/mm<sup>2</sup> (440~490 MPa) であったが、海軍はこれに満足せずに60 kg/mm<sup>2</sup> (590MPa) 以上の引張強さを持つ合金を開発するよう住友に命じた。

1935年8月五十嵐勇が中心になって、新合金の開発

を始め、1936年6月には新合金を開発し特許を申請した。この合金を超々ジュラルミンESD (Extra Super Duralumin) と名付けた。国策とはいえ、欧米でもできていなかった高強度合金開発が日本でなぜ一年以内の短期間でなし得たかが大きな疑問であった。この合金開発を聞きつけて零戦主翼に採用したのが三菱重工の堀越二郎であった。当時零戦の試作機、十二試艦上戦闘機でグラム単位の軽量化を図っていた堀越は、超々ジュラルミンを主翼の桁に用いると30 kgは軽くなると試算し、海軍に至急使用したいと申し出て許可された。

以上がジュラルミンから超々ジュラルミン開発までの歴史と超々ジュラルミンが零戦に搭載されるまでの経緯である。この超々ジュラルミンは1942年不時着した零戦からその正体が明らかになり、米軍はアルコアにそれと同等の合金7075を作らせた。この合金こそ戦後の航空機材料の代表的な合金となり、現在はそれを改良した合金が開発されている。こうした事情から日本では7075およびその派生した合金も超々ジュラルミンと呼ばれることが多い。

### 3. ジュラルミン, 超ジュラルミン, 超々ジュラルミン合金開発の経緯と合金の特徴

#### 3.1 ジュラルミン<sup>1)</sup>

##### (1) 時効硬化現象の発見と工業化

ドイツのヴィルムは1901年、ベルリン近郊のノイバールスベルク (Neubabelsberg) 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莖をAl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15.5~23 kg/mm<sup>2</sup> (152~230 MPa)、伸び5~7%を得たが、真鍮の代替には及ばなかった。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。Al-4%Cu-0.6%Mn合金に0.5%Mgを添加した3 mm厚みの板材を作成し、520℃の塩浴炉で加熱後焼入れした<sup>15)</sup>。その結果、硬さが焼入れ後2時間まではほとんど変化せずにそれ以降4日間にわたって増加し、その後一定になることを確認した。この熱処理により、引張強さ40 kg/mm<sup>2</sup> (390 MPa)、伸び20~25%が得られた。ヴィルムの論文に掲載されたAl-3.5%Cu-0.5%Mg合金の時効硬化曲線をFig. 1に示す<sup>16),17)</sup>。この論文にはマンガンについての記述はなかった。

1907年1月11日、「2%以下のMgと5%以下のCuを含むAl合金で、特にCu 4%にMg 0.25~0.5%を含むAl合金が効果的」として特許を申請した (DRP204543,

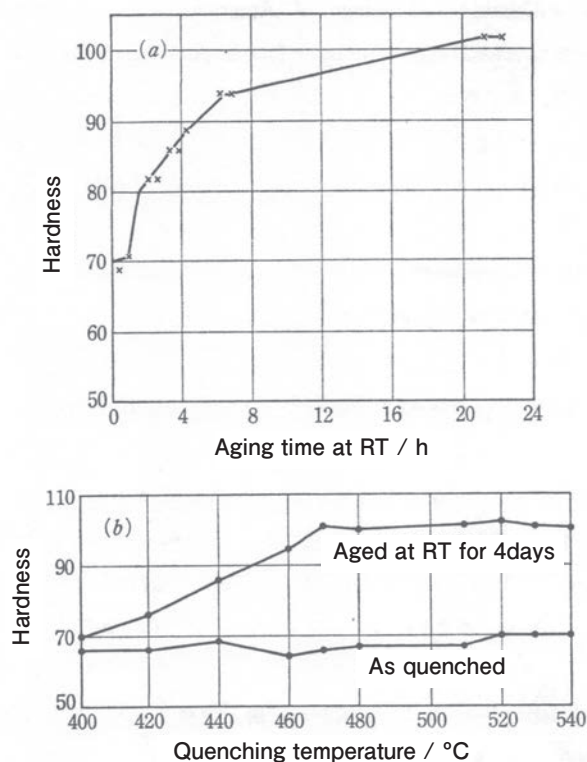


Fig. 1 Effect of aging time at room temperature and quenching temperature on the hardness of Al-3.5%Cu-0.5%Mg alloy<sup>16),17)</sup>.

1908年11月認可)。その後2件の関連特許を申請した。

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デュレン (Düren) にあるデュレナ・メタルヴェルケ社 (Dürener Metallwerk A.G.) で板の工場試作が行われたが、当時の研究所長はこの発明に関心を持たなかった。ヴィルムはこの合金を自分の手で工業化するために研究所と交渉の上、これらの特許を彼の名義とし研究所を辞めた。幸いにもデュレナ社がヴィルムの特許の使用権を得て、同社技術役員のパック (R. Beck) 博士の協力のもとで工業化に成功した。

1909年ヴィルムとデュレナ社の間でこの新製品に対する商品名の相談があり、ヴィルムは当初ドイツ語で硬いを意味する 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 を用いてジュラルミン (Duralumin) と命名した<sup>18)</sup>。ジュラルミンは1914年、独海軍ツェッペリン飛行船用に規格登録され、1914年のツェッペリン飛行船 LZ 26 から使われた<sup>19)</sup>。

##### (2) Mg 添加および焼入れの役割

ジュラルミンの発明で重要なのは、Al-Cu 合金では大した室温時効硬化が得られないのが、Mg を添加した Al-Cu-Mg 合金ではなぜ4日くらいで大きな強度が得られたかである。これに対して、里らは第一原理計算の結

果CuとMgの引力作用が強いために微細なナノクラスターやGPゾーンが形成され強度が上がるとしているが<sup>20)</sup>、Mg添加することによる化学結合性(金属結合、静電結合、共有結合)の変化や温度に対する相の安定性に注目した量子化学的な観点からの検討が必要と考える。

焼入れに関しても、焼入れ凍結空孔が時効硬化に大きな役割を果たし、水焼入れをすることで凍結空孔が増え時効硬化が促進されるとされてきた<sup>17)</sup>。しかし、後述するが、筆者らが研究してきたAl-Zn-Mg合金では炉冷のようにゆっくりと冷却しても水冷材と同様に室温時効硬化し高温時効で水冷材とほぼ同等な強度が得られた<sup>21)</sup>。このことは50年以上前に筆者の上司だった馬場義雄によって指摘されていた<sup>22)</sup>。こうした結果から従来の時効硬化理論で言われているような焼入れ凍結空孔や空孔集合体、その二次欠陥などが果たしてアルミニウム合金の時効硬化に寄与しているのかが疑問となる。

### 3.2 二つの超ジュラルミン<sup>2)</sup>

#### (1) 低純度地金から生まれた超ジュラルミン

ジュラルミンがなぜ室温で時効硬化するかは大きな謎であった。これに応えたのが、イギリスでアルミニウム材料を研究していた国立物理学研究所のローゼンハイン(W. Rosenhain)らのグループである。第一次世界大戦中に研究していた内容を1921年8月の機械学会の大会で発表した。彼らの研究グループの一人、ゲイラー(M.L.V. Gayler)はAl-Mg-Si系の時効硬化を調べた結果をもとに、Al-Cu-Mgの室温時効硬化もMg-Si系の析出が関与していると発表した。これは当時の地金の純度が悪く、FeやSiの不純物が多く含まれていたからである。彼女の発表に刺激を受けた欧米の研究者はAl-Cu-Mg系に対してSiを多く添加した合金を研究開発した。

アルコアも同様に1928年Siを0.9%添加した14Sという超ジュラルミンを発表した。これらの合金の室温時効硬化はジュラルミンと同等で、むしろAl-Mg-Si合金と同じく高温時効で硬度が高くなる特徴がある。その後Al-Cu-Mg合金の室温時効硬化は、Siが少ない高純度Alを使った実験でも認められるようになり、Siが室温時効硬化の原因ではないことが明らかとなった。14Sは成形で伸びを必要とする航空機外板には適さなかったが、高温時効した押出材や鍛造品で使用できることがわかり現在も2014として活用されている<sup>23)</sup>。

#### (2) 高純度地金から生まれた超ジュラルミン

アルコアは世界に先駆けて1920年代前半に高純度Al

を作る精錬技術、三層電解法を確立し、99.8%以上の純度を有する地金の製造を工業化した<sup>24)</sup>。高純度地金を用いた実験の結果、Al-Cu-Mg合金の室温時効硬化を高めるにはSiではなく、むしろMgをジュラルミンの0.5%から1.5%に増やすことでさらに高くなることが明らかとなった。アルコアは1931年この合金を24Sとして実用化した。この合金が今日まで航空機の外板として利用されている2024である<sup>23)</sup>。現在では超ジュラルミンという2024を指すことが多い。

しかしながら、後述するが、世界の研究者が五十嵐らが調べたように、ジュラルミンの合金成分近傍にもっと強度が高くなる成分のあることをもっと早く調べなかったのかが不思議である。この原因として、ジュラルミンに不純物のFeやSiが多く含まれると casting時にCuやMgと結合して、AlFeCu系、Mg<sub>2</sub>Si系の粗大な化合物が形成され、溶体化処理でも容易に溶け込まずCuやMgの固溶度を低下させるために強度が向上しなかったことが大きな原因と考えている。さらにMgの増加で castingや圧延が困難という技術的な制約もあり躊躇したことも考えられる<sup>25)</sup>。

強度を向上させているのはAl-Cu-Mg系のS相であるとの見解を出したのが状態図を研究していた京都大学教授の西村秀雄であった<sup>3)</sup>。Fig. 2はアルコアの研究者フィンク(W. L. Fink)らの高純度Alを用いた時のAl-4%Cu合金の室温での時効強度に及ぼすMg添加量の影響を示す<sup>26)27)</sup>。Mgの添加量が増えるに従い、強度が向上しかつ時効速度が速くなるのがわかるが、前述のジュラルミンと同様、なぜMgの添加量を増やすほど強度が高くなり時効速度が速くなるかが疑問である。材料の強度は一般には原子の結合状態や構造が関係していると考えられるが、時効析出に関してこうした化学結合からの研究は少ない。最近、山本悟らは原子価、電気陰性度や価電子の空席に注目した化学結合論で金属の材料強度や原子の拡散が説明できること

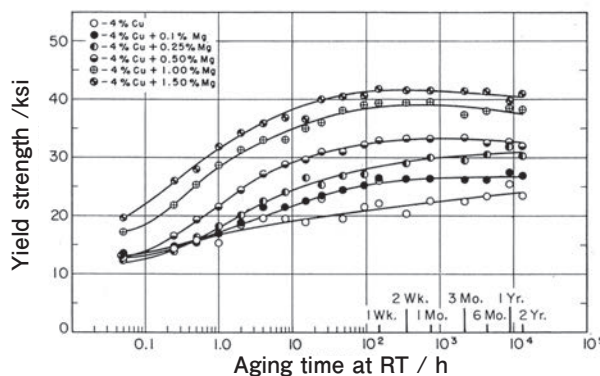


Fig. 2 Effect of Mg content on the yield strength of high purity Al-4%Cu-Mg alloys aged at room temperature<sup>26)27)</sup>.

を提案している<sup>28),29)</sup>。時効硬化に関してもこうした量子化学に基づいた化学結合からのアプローチが必要になってきていると考える。

### (3) 五十嵐のCr添加超ジュラルミン

日本においても占領した満洲や朝鮮の鉱石から製造した不純物の多い国産地金を使うことを前提として、欧米と同様なSi入りの超ジュラルミンを開発していた。しかし不純物の少ない地金が生産できるボーキサイトをオランダ領ビンタン島(現在はインドネシアに属する)から安定的に入手できる見込みが立って、海軍はアルコアと同じ24Sに切り替えたと考えられる<sup>6),14)</sup>。Fig. 3は24Sの生産を開始した1935年に五十嵐が調べたもので、99.8%地金を用いたAl-Cu-Mg系合金の引張強さに及ぼすCu, Mg添加量の影響を示す<sup>30),31)</sup>。最適な合金成分はほぼ24Sの成分になっていることがわかる。さらに引張特性に及ぼす不純物のFe量の影響も調べている<sup>32)</sup>。こうした結果についてアルコアは1920年代後半にはわかっていたのではないかと推測している。

五十嵐は超々ジュラルミンの研究開発と同時に24S

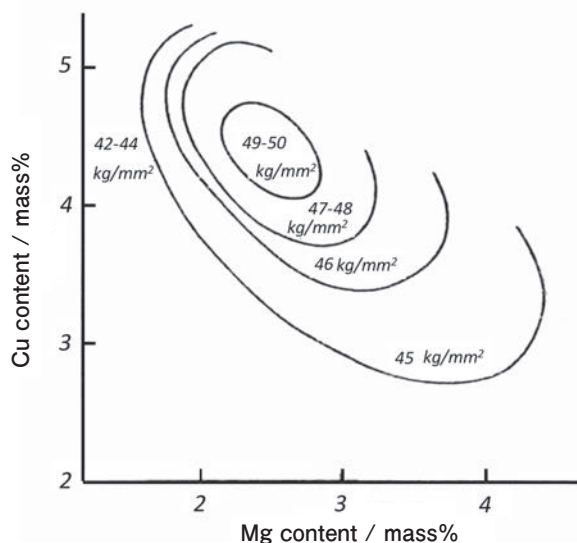


Fig. 3 Effect of Cu and Mg contents on the tensile strength of Al-Cu-Mg alloys using 99.8% ingot<sup>30),31)</sup>.

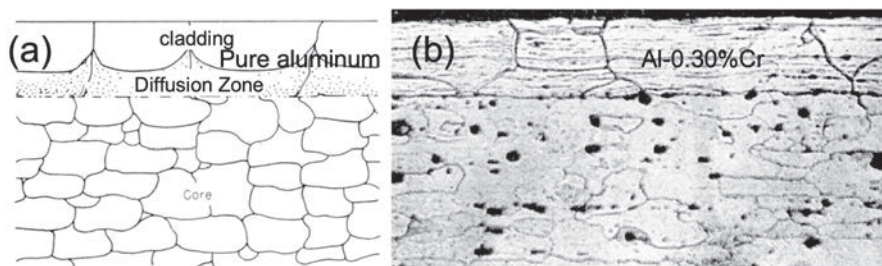


Fig. 4 Comparison of diffusion zone in the cladding between (a)Alclad 24S (schematic figure, cladding of pure aluminum on 24S)<sup>4)</sup> and (b) Cralclad on 24S<sup>4)</sup>.

の特性を調べていて、さらにCrを添加して耐食性を向上させる試験を行っていた。そして特にクラッド材の皮材にCrを添加すると芯材のCuの皮材への拡散が防止できることを見出していた。なぜなら当時、Fig. 4(a)に示すように溶体化処理時に純アルミニウムの皮材にCuが粒界拡散すると、芯材との間に拡散層を形成し、Cu濃度の高い粒界近傍や拡散層と濃度の低いマトリックスとのCu濃度差から電位差が生じクラッド材の耐食性が低下することが問題となっていたからである<sup>4)</sup>。これらの試験結果をもとに、1935年12月には心材の24SにCr 0.13%, 皮材にCr 0.23%添加した超ジュラルミンクラッド材を開発した。Cr添加はFig. 4(b)に示すようにCuの粒界拡散や拡散層の形成を抑制する効果があることも明らかとなった<sup>4),31),33)</sup>。こうした研究は現在でも問題となっている24S板材の腐食対策にも利用できる可能性があるため、今日的視点からの見直しが必要であろう。24SへのCr添加の効果は超々ジュラルミンの開発にも大きな影響を与えたと考えられる。

### 3.3 超々ジュラルミン<sup>4),7),8)</sup>

#### (1) 超々ジュラルミン合金の選定

住友が超ジュラルミンとして24Sの製造を始めた1935年に、海軍が要求した60 kg/mm<sup>2</sup> (590 MPa) 以上の合金開発を始めた五十嵐勇は、社内の研究報告No.3326「強力軽合金の探求, No.1」(1935.8.10)を書き、研究開始宣言を行なった。そこで探求の方向として、イギリスのローゼンハインのE合金(Al-20%Zn-2.5%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn)、ドイツのザンダー(W. Sander)のザンダー合金(Al-8%Zn-1.5%Mg-0.5%Mn系)、さらにAl-Zn-Mg系合金に及ぼす第4元素(Cu, Si, Fe, Ni, Mn, Sn, Cr, Co, Mo, W), Liが添加されたAl-Zn-Mg-Li合金の検討を始めたことを述べている。

新合金の開発では、1936年2月の報告書にE合金、ザンダー合金(S)、超ジュラルミン(D)の配合比率を変えて、「Al-Cu-Zn-Mg四元合金に相当優秀なものが無いかという仮定の許」に系統的な実験を行い、強度と加工性を基準に合金成分を決めたとある。加工性

**Table 2** Relationship between the ratio of D, S, and E alloys, and the hardness, hardenability (workability).  
Hardenability = (maximum hardness - annealing hardness) / annealing hardness<sup>31),34),35)</sup>.

Alloy Number	D (%)	S (%)	E (%)	Zn (%)	Mg (%)	Cu (%)	Mn (%)	400 °C/4h WQ		450 °C/4h WQ		500 °C/4h WQ		300 °C/5h WQ	Hardenability (%)
								RT/7days	150 °C/24h	RT/7days	150 °C/24h	RT/7days	150 °C/24h		
39	80	20	0	1.6	1.5	3.2	0.5	94.2	93.0	116.0	109.0	107.0	113.0	52.8	120
40	60	40	0	3.2	1.5	2.4	0.5	96.8	99.2	110.0	106.2	96.4	105.0	63.0	75
41	40	60	0	4.8	1.5	1.6	0.5	102.0	132.4	109.0	131.2	95.0	126.4	56.2	136
42	20	80	0	6.4	1.5	0.8	0.5	114.0	140.0	101.0	137.4	95.0	147.2	62.6	136
43	80	0	20	4	1.3	3.7	0.5	105.8	104.0	121.0	118.0	108.0	120.0	59.8	102
44	60	0	40	8	1.1	3.4	0.5	120.0	138.8	130.0	153.2	107.4	145.8	83.6	74
45	40	0	60	12	0.9	3.1	0.5	130.0	154.6	140.2	161.2	120.0	147.2	83.0	94
46	20	0	80	16	0.7	2.8	0.5	153.0	156.4	143.0	153.2	114.0	131.2	95.4	64
47	0	80	20	10.4	1.3	0.5	0.5	116.0	147.2	125.2	158.0	110.0	156.0	76.4	107
48	0	60	40	12.8	1.1	1	0.5	134.8	162.7	140.2	161.2	127.6	158.0	63.6	89
49	0	40	60	15.2	0.9	1.5	0.5	134.8	158.0	140.0	151.6	130.0	144.4	94.8	67
50	0	20	80	17.6	0.7	2	0.5	147.2	161.2	141.6	159.6	118.0	138.8	95.4	69
51	80	10	10	2.8	1.4	3.45	0.5	102.0	97.6	113.0	116.0	108.0	113.0	57.4	102
52	10	80	10	8.4	1.4	0.65	0.5	119.0	151.6	110.0	147.2	109.0	159.6	73.0	116
53	10	10	80	16.8	0.7	2.4	0.5	153.0	163.8	150.0	153.2	119.0	131.2	97.6	116
54	60	20	20	5.6	1.3	2.9	0.5	109.0	119.0	115.0	130.0	117.0	132.4	77.6	74
55	20	60	20	8.8	1.3	1.3	0.5	117.0	150.0	122.0	154.8	109.0	153.2	67.6	129
56	20	20	60	13.6	0.9	2.3	0.5	145.8	161.2	144.4	164.2	127.6	145.8	86.6	137
57	40	30	30	8.4	1.2	2.35	0.5	126.4	156.4	125.2	161.2	109.0	123.0	65.0	148
58	30	40	30	9.2	1.2	1.95	0.5	124.0	154.8	128.8	169.4	120.0	159.6	73.6	129
59	30	30	40	10.4	1.1	2.2	0.5	131.2	156.4	115.0	150.0	115.0	145.8	74.0	112
60	20	40	40	11.2	1.1	1.8	0.5	127.6	153.2	131.2	161.2	103.0	140.2	75.6	113
61	40	20	40	9.6	1.1	2.6	0.5	122.0	150.0	130.0	167.6	118.0	151.6	67.6	148
62	40	40	20	7.2	1.3	2.1	0.5	113.0	115.0	116.0	162.7	116.0	148.6	71.2	128
63	100	0	0	0	1.5	4	0.5	94.2	93.6	113.0	105.0	113.0	117.0	53.6	118
64	0	100	0	8	1.5	0	0.5	108.2	136.0	112.0	143.0	111.0	148.6	73.8	101
65	0	0	100	20	0.5	2.5	0.5	158.0	161.0	145.8	144.4	124.0	124.0	89.8	79

D: Al-4.4%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn, S: Al-8%Zn-1.5%Mg-0.5%Mn, E: Al-20%Zn-2.5%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn (mass%).

(Hardenability) は (最大硬度 - 焼鈍硬度) ÷ 焼鈍硬度から求め、大きいものほど加工性が良いと考えた。加工性は工業的に製造が可能かどうかの判断となる。Table 2にD, S, E合金の配合比と強度と加工性の関係を示す<sup>31),34),35)</sup>。その結果から、強度と加工性に優れた3種類の合金を選定し、板材、押出材で機械的性質を評価した。板材では600 MPa, 押出材では700 MPa以上の強度が得られた<sup>31)</sup>。同年6月には上記合金を各合金の名前をもとに超々ジュラルミンESD (Extra Super Duralumin) と名付け、Ni, Fe, Cr, Ca, Ti, Vなどの元素を添加し、機械的性質と耐海水性を調査した。さらに24Sと同様にCr添加した皮材をクラッドしたESD合金を試作し、密着性良好、加熱による銅の拡散性は規定時間内では問題なしと結論づけている。7月にはCr入りクラッド材を腐食液に浸漬後腐食減量を測定し、裸材と比較し著しく改善することを報告している<sup>4),7)</sup>。

(2) 応力腐食割れの評価方法の確立

1936年8月から翌年1937年2月までの社内の研究報告ではESD合金の応力腐食割れに関する系統的な実験を行なった結果をまとめている。応力腐食割れはイギリスのE合金やドイツのザンダー合金でも問題となり、実用化できなかった原因でもあった<sup>36)</sup>。当時、応力腐食割れは時期割れと呼ばれ、その原因も不明で評価法も確立されていなかった。五十嵐らはまずその評価法の確立から入った<sup>36)</sup>。その中の一つ、U字曲げ試験を示した報告書をFig. 5に示す。幸い、1928年頃、住友

は駆逐艦の復水器用黄銅管にて時期割れが生じてその対策に苦勞した経緯があり、そこでの評価法が役に立ったと言われている<sup>37)</sup>。こうした評価試験の結果、Fig. 6に示すように応力腐食割れに対しCr添加が非常に優れていることがわかった<sup>31)</sup>。1937年2月の時点でESDの合金成分はAl-8%Zn-1.5%Mg-2%Cu-0.5%Mn-0.25%Crとなり、板材の工場試作の結果、引張強さは570~590 MPa, 耐力は470~510 MPa, 伸びは10~16%が得られた。

(3) Cr添加の役割

興味深いことに特許は1936年6月9日には「鍛練用強力軽合金」として出願されていることである。時期割れを防ぐことでCr添加が書かれている。社内の研究報告書を見る限りは1936年6月には主要な合金成分がほぼ決まり、耐海水性を調べただけで時期割れの評価はなかった。しかし24Sクラッド材の結果や簡便な評価試験でCrが応力腐食割れ抑制に効果的だとその結果を得ていたのではないかと推測される。その後の時期割れ(応力腐食割れ)に関する研究は、系統的な試験によりさらに優れた合金がないかを探求するようなものであったと考えている。

応力腐食割れは粒界で生じる粒界割れである。特に室温時効させたT4材や最高強度を示すT6材で生じやすい。応力腐食割れ防止のためにCrや最近ではZrが添加されるが、これらの元素が添加されると溶体化処理後も小角粒界を有する亜結晶粒界が発達しやすい。

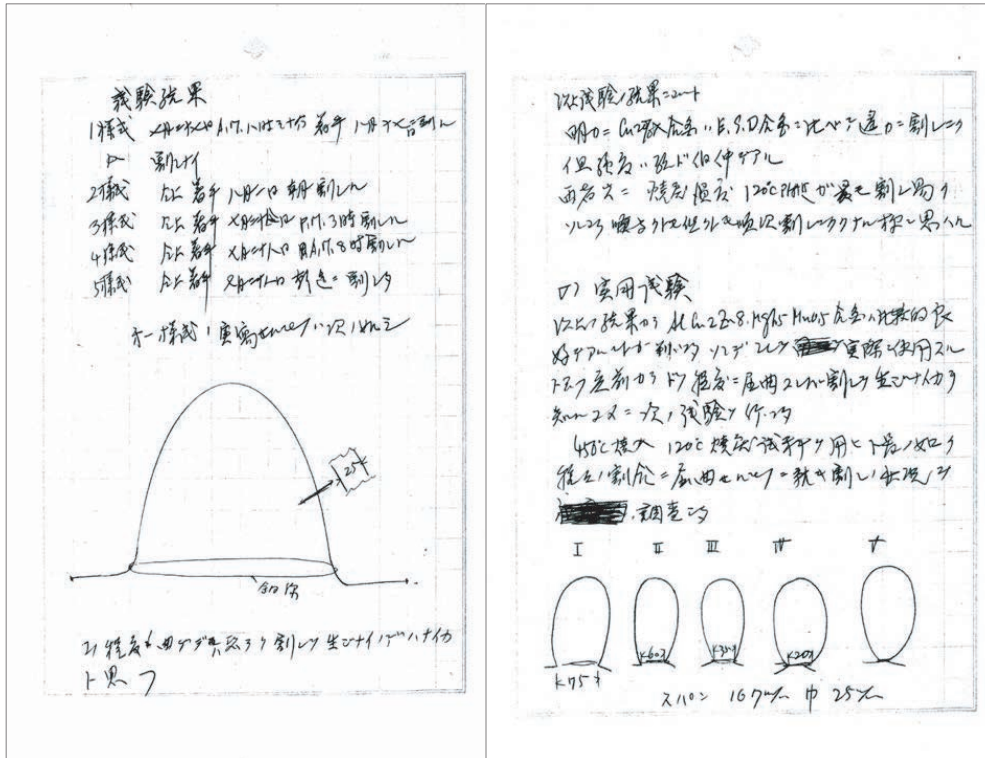


Fig. 5 Evaluation method for SCC resistance using U-bend specimen in internal Research Report No.3939 (August 20, 1936)<sup>4)</sup>

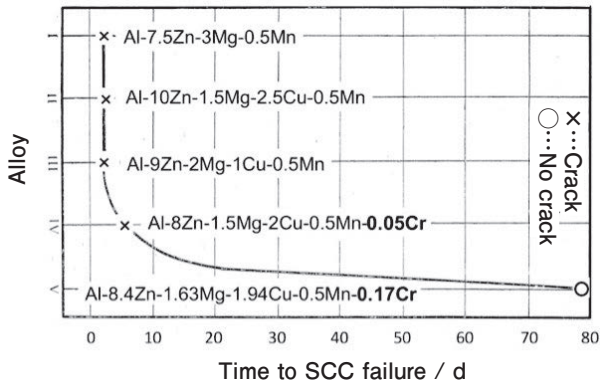


Fig. 6 Effect of Cr addition on season cracking (SCC) of Al-Zn-Mg-(Cu) alloys<sup>31)</sup>

小角粒界は大角粒界に対してPFZ (Precipitate Free Zone) の幅が狭くなり、粒界析出が少なくなる。PFZは粒内に比べて溶質原子の少ない領域で電位差が生じやすく、粒界腐食の原因となりやすい。Crは結晶粒界を小角粒界にすることで局部腐食である粒界腐食を抑制していると考えられる。かつて五十嵐は「局部腐食などケチなことを言わずに、全面腐らせよう」として腐食の起点としてCr添加したと言っていたが、この仮説も現在の知見で考えるならば、Cr添加で腐食の程度は別として、PFZ生成を抑制して組織を全面均一化して局部腐食を抑制できたという意味では当たっていたのかもしれない。応力腐食割れはCr添加で大幅に低減できただけで完璧に防止できたわけではない。最近では水

素が関与しているとも言われているが、応力腐食割れとの関連は明らかではない。応力腐食割れに及ぼすCrの役割についてはまだまだ検討すべき課題が多い。

(4) 短期間で開発できた要因

なぜ一年以内の短期間のうちに世界に先駆けて世界最高強度のAl合金が開発できたのかということである。以下の要因が考えられる。

第一に、海軍からのニーズ、目標値が明確であったこと。

第二に、強度を達成するには、Fig. 3からわかるように24S系超ジュラルミンの延長上では難しく、さらに高強度を得るためにはE合金やザンダー合金のようにZnの添加が必須だと考えていたこと、これはZnの固溶度が大きいことが関係している。その意味でE,S,Dの合金をベースにそれらの配合比率を変えた中に答えがあるだろうと予測したことである。このためにはそれぞれの合金の特徴をよく把握していないと開発できない。五十嵐は超々ジュラルミンの研究の前にAl合金全般、さらにCu合金やMg合金について強度や耐食性など幅広く研究をしていたことが大きな助けになったと考える。

第三に、応力腐食割れに対して、その評価方法を早く確立して割れが生じる条件を探し出したこと、そしてその結果クロム添加が有効であることをいち早く見出したことである。彼は研究に対して、いつも「未熟な理

論を絶対だと考えるな。疑問が生じたとき、どうしてだ、どうしてこうなるのかと繰り返し、徹底的に調べなくては駄目だ。思った結果と矛盾した事実が示されたときのみ進歩があり、発展がある」との姿勢で臨んだ<sup>6)</sup>。

第四に、実験の巧みな北原五郎の存在があったことである。五十嵐の実験はほとんど北原が行ってきた。実験結果を俯瞰でき方針を立てる研究者と優れた実験ができる研究者の組み合わせは最強である。

第五に、製造現場の協力である。実用化するには製造の協力なしでは達成できない。お互いの信頼関係が重要で、製造もまた研究の要請に応じて、連続鋳造技術、圧延加工性向上、圧延速度向上などの製造技術が進歩していった。

#### 4. 戦後の航空機用アルミニウム材料<sup>7),8),38)~41)</sup>

##### 4.1 戦後の日本の材料開発

戦後、GHQにより航空禁止令が布告され、航空機の研究開発、製造は禁止されていたため、戦争中、航空機に携わっていた研究者や技術者の多くは鉄道車両、自動車やモーターサイクル開発に移っていった。

鉄道車両の分野では、押出性、溶接性に優れたAl-Zn-Mg系合金が車両に利用できることがわかり、新幹線車両などに利用された。この合金は戦前、超々ジュラルミンの押出性を向上させるため、陸軍の後援で、産学共同で開発されたAl-Zn-Mg系合金であるHD合金(Al-5.4%Zn-1.6%Mg-0.6%Mn-0.25%Cr, 研究部会の委員長であった本多光太郎の名前を付けてホンダ・ジュラルミンと呼ばれた)の流れを汲んでいる。

しかし、Crが添加されていると焼入れ性が劣るため、厚板では冷却速度が遅くなると所定の強度が得られにくくなる。住友軽金属の馬場義雄らはそれに代わって、空冷でも焼きが入る焼入れ性の良いZr添加合金を世界に先駆けて開発し、1970年7N01(現7204, Al-4.5%Zn-1.5%Mg-0.45%Mn-0.15%Zr)が制定された<sup>42)</sup>。さらに7204のMg量を減らし、Zn量を増加させて、さらに押出性を高めた合金7003(Al-6%Zn-0.75%Mg-0.15%Zr)が開発され、日本で最初のAA(Aluminum Association)国際登録合金となった。これらの合金により広幅の大型材の製作が可能となった。7003は、新幹線の車両はもとより、コンテナ、バンおよびトレーラー等の強度メンバー、また中空押出も可能でオートバイや自転車のリム、自動車のバンパーなどにも広く利用された<sup>43)</sup>。この合金開発も超々ジュラルミンと同様、世界に先駆けて行われた独創的な研究開発である。このZr添加は航空機用アルミニウム合金にも適用され、最近

のほとんどの7000系合金にはZrが添加されている。

航空機の分野の材料開発では、UACJの佐野秀男が中心になって2024合金に代替し低コストで加工できる合金として川崎重工と共同開発し、AAに登録された2013(Al-1.7%Cu-1.0%Mg-0.8%Si-0.15%Cr)以外にはないと言わざるを得ない状況である<sup>44)</sup>。この合金の特徴は板材として使用される場合は、2024が通常O材で加工するのに対し、自動車用のアルミニウム合金板材と同様にT4材で成形加工が可能なことである。この結果、O材加工後の焼入れが不要になり、それに伴う歪除去工程もなくなり低コストで加工できる。押出材では中空の形材が押出できることである。これは接合部を減らし一体構造が可能で剛性を高め、製造のコストダウンに寄与できる。これらは自動車で培ってきた技術の応用である。

三菱重工の堀越二郎が昭和30年頃、住友金属に来て管棒工場にあったポートホールダイスによる中空押出形材に目をとめられて、「こんな形ができるのですか。戦争中、我々は削って削って、それが作業の大半だったのです」と感慨深く立ち止まられた。「こんなものができるのなら」と、また新しい構想が浮かんだのでしょいかと元常務取締役の深井誠吉は述べている(住友軽金属技報, 29(1988), 90)。2013合金押出形材はこの一言がきっかけとなって開発された<sup>41),44)</sup>。

##### 4.2 世界の航空機用アルミニウム合金開発

Table 3は航空機用アルミニウム合金の開発の歴史とそれが最初に適用された航空機である<sup>45)</sup>。Table 4はAAに国際登録されている航空機用アルミニウム合金の成分である<sup>12)</sup>。比較のためにESDもあわせて載せている。7150, 7055は7075のZn, Mg, Cuの成分量を変え不純物を低減させることで強度や靱性を向上させ、微量添加元素のCrをZrに置き換えることで焼入れ性や耐応力腐食割れを向上させた合金である。その結果引張強さ650 MPaのレベルまでの合金ができてきた。

Table 3 First flight year and aircraft in which the new alloys began to be applied<sup>45)</sup>.

First Flight	Aircraft	Alloy and Temper
1903	Wright Brothers	Al-Cu casting
1919	Junkers F13	2017-T4
1935	DC-3	2024-T3
1939	Zero Fighter	ESD-T6
1945	B-29D (B-50)	7075-T651
1957	Boeing 707	7178-T651
1970	DC-10	7075-T7351
1970	L-1011	7075-T7651
1981	Boeing 757, 767	2324-T39, 7150-T651
1994	Boeing 777	7055-T7751, 2524-T3
2003	Boeing 777-300ER	2324-T39 Type II (2624-T39)



**Table 4** Chemical composition limits of aircraft aluminum alloys registered in International Alloy Designations (The Aluminum Association)<sup>12)</sup>.

No.	Date	By	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ag	Zr	Ti	Others
2013	2003	JAPAN	0.6-1.0	0.40	1.5-2.0	0.25	0.8-1.2	0.04-0.35	0.25			0.15	
2014	1954	USA	0.50-1.2	0.7	3.9-5.0	0.40-1.2	0.20-0.8	0.10	0.25		0.20 Zr+Ti	0.15	
2017	1954	USA	0.20-0.8	0.70	3.5-4.5	0.40-1.0	0.40-0.8	0.10	0.25			0.15	
2024	1954	USA	0.50	0.50	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10	0.25		0.20 Zr+Ti	0.15	
2124	1970	USA	0.20	0.30	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10	0.25		0.20 Zr+Ti	0.15	
2424	1994	USA	0.10	0.12	3.8-4.4	0.30-0.6	1.2-1.6		0.20			0.10	
2524	1995	USA	0.06	0.12	4.0-4.5	0.45-0.7	1.2-1.6	0.05	0.15			0.10	
2624	2009	USA	0.08	0.08	3.8-4.3	0.45-0.7	1.2-1.8	0.05	0.15			0.10	
2025	1954	USA	0.50-1.2	1.0	3.9-5.0	0.40-1.2	0.05	0.10	0.25			0.15	
2026	1996	USA	0.05	0.07	3.6-4.3	0.30-0.8	1.0-1.6		0.10		0.05-0.25	0.06	
2027	2001	FRANCE	0.12	0.15	3.9-4.9	0.50-1.2	1.0-1.5		0.20		0.05-0.15	0.08	
2040	2003	USA	0.08	0.10	4.8-5.4	0.45-0.8	0.7-1.1		0.25	0.40-0.7	0.08-0.15	0.06	0.0001Be
2056	2003	FRANCE	0.10	0.12	3.3-4.3	0.10-0.50	0.6-1.4		0.40-0.8				
2219	1954	USA	0.20	0.30	5.8-6.8	0.20-0.40	0.02		0.10		0.10-0.25	0.02-0.10	0.05-0.15 V
2519	1985	USA	0.25	0.30	5.3-6.4	0.10-0.50	0.05-0.40		0.10		0.10-0.25	0.02-0.10	0.05-0.15 V
2029	2013	USA	0.12	0.15	3.2-4.0	0.20-0.40	0.8-1.1			0.30-0.50	0.08-0.15	0.10	
2618	1954	USA	0.10-0.25	0.9-1.3	1.9-2.7		1.3-1.8		0.10			0.04-0.10	0.9-1.2 Ni
7010	1975	UK	0.12	0.15	1.5-2.0	0.10	2.1-2.6	0.05	5.7-6.7		0.10-0.16	0.06	
7136	2004	USA	0.12	0.15	1.9-2.5	0.05	1.8-2.5	0.05	8.4-9.4		0.10-0.20	0.10	
7037	2006	GERMANY	0.10	0.10	0.6-1.1	0.50	1.3-2.1	0.04	7.8-8.0		0.06-0.25	0.10	
7040	1996	FRANCE	0.10	0.13	1.5-2.3	0.04	1.7-2.4	0.04	5.7-6.7		0.05-0.12	0.06	
7140	2005	FRANCE	0.10	0.13	1.5-2.3	0.04	1.7-2.4	0.04	6.2-7.0		0.05-0.12	0.06	
7049	1968	USA	0.25	0.35	1.2-1.9	0.20	2.0-2.9	0.10-0.22	7.2-8.2			0.10	
7149	1975	USA	0.15	0.20	1.2-1.9	0.20	2.0-2.9	0.10-0.22	7.2-8.2			0.10	
7249	1982	USA	0.10	0.12	1.3-1.9	0.10	2.0-2.4	0.12-0.18	7.2-8.2			0.06	
7349	1994	FRANCE	0.12	0.15	1.4-2.1	0.20	1.8-2.7	0.10-0.22	7.5-8.7		0.25 Zr+Ti		
7449	1994	FRANCE	0.12	0.15	1.4-2.1	0.20	1.8-2.7		7.5-8.7		0.25 Zr+Ti		
7050	1971	USA	0.12	0.15	2.0-2.6	0.10	1.9-2.6	0.04	5.7-6.7		0.08-0.15	0.06	
7150	1978	USA	0.12	0.15	1.9-2.5	0.10	2.0-2.7	0.04	5.9-6.9		0.08-0.15	0.06	
7055	1991	USA	0.10	0.15	2.0-2.6	0.05	1.8-2.3	0.04	7.6-8.4		0.08-0.25		
7255	2009	USA	0.06	0.09	2.0-2.6	0.05	1.8-2.3	0.04	7.6-8.4		0.08-0.15	0.06	
7056	2004	FRANCE	0.10	0.12	1.2-1.9	0.20	1.5-2.3		8.5-9.7		0.05-0.15		
7065	2012	USA	0.06	0.08	1.9-2.3	0.04	1.5-1.8	0.04	7.1-8.3		0.05-0.15	0.06	
7068	1996	USA	0.12	0.15	1.6-2.4	0.10	2.2-3.0	0.05	7.3-8.3		0.05-0.15		0.1 V
7075	1954	USA	0.40	0.50	1.2-2.0	0.30	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1				
7175	1957	USA	0.15	0.20	1.2-2.0	0.10	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1				
7475	1969	USA	0.10	0.12	1.2-1.9	0.06	1.9-2.6	0.18-0.25	5.2-6.2				
7181	2009	GERMANY	0.08	0.10	1.2-1.9	0.15	1.7-2.2	0.04	6.7-7.9		0.08-0.18	0.06	
7085	2002	USA	0.06	0.08	1.3-2.0	0.04	1.2-1.8	0.04	7.0-8.0		0.08-0.15		
7099	2011	USA	0.12	0.15	1.4-2.1	0.04	1.6-2.3	0.04	7.4-8.4		0.05-0.15	0.06	
ESD	1936	JAPAN			1.5-2.5	0.3-1.0	1.2-1.8	0.1-0.4	6.0-9.0				

これらの合金開発は戦後のアルコアなどの研究開発の成果であるが、基本的にはESDがベースになっているとも言えよう。

2000系合金に関しては2324, 2524があるが、これらは延性、韌性、疲労亀裂進展特性を改善するために2024の地金純度を高純度化したもので、基本的な成分は2024と変わっていない。Fig. 7は航空機の部位と開発されたアルミニウム合金の関係を示す。細枠はアルコアによって開発された合金で太枠はコンステリウム(古くはペシネー、その後アルキャン)によって開発された合金を示す<sup>46)</sup>。Fig. 8は耐力と破壊韌性の関係を示している<sup>45),47)</sup>。一般に耐力をあげると破壊韌性は低下する反比例の関係にあるが、戦後この反比例の関係が右肩上がりになっていることがわかる。これは不純物の制御や加工熱処理法により組織制御することで材料の韌性を向上させてきたことによる。最近の7000系合金ではZnが7~10%程度まで添加された合金が多くなっていて、超々ジュラルミンのZnが6~9%であったので、合金成分で言えば世界はようやく超々ジュラルミンのレベルまできたともいえよう。戦後の航空機用

アルミニウム合金の特徴を次のようにまとめることができる。

第一に、焼入れ性を良好にするためにCrに替わってZrを添加した合金が開発されたことである。ここにも日本で研究開発された技術が生きている。

第二に、破壊韌性や疲労強度を向上させるために、加工熱処理法の開発とともに不純物量を減らしてきたことである。

第三に、高強度化を図るためにZn添加量を増やしてきたことである。この点で超々ジュラルミンは先進的な役割を果たしたと言えるであろう。

## 5. 今後の材料開発の課題

Al-Zn-Mg系合金で検討すべき課題として、二点あげておきたい。その第一は焼入れ性の問題である。第二は高強度高韌性化の課題である。いずれも工業的には重要な問題で、かつ学術的にも解決すべき重要な問題を含んでいる。

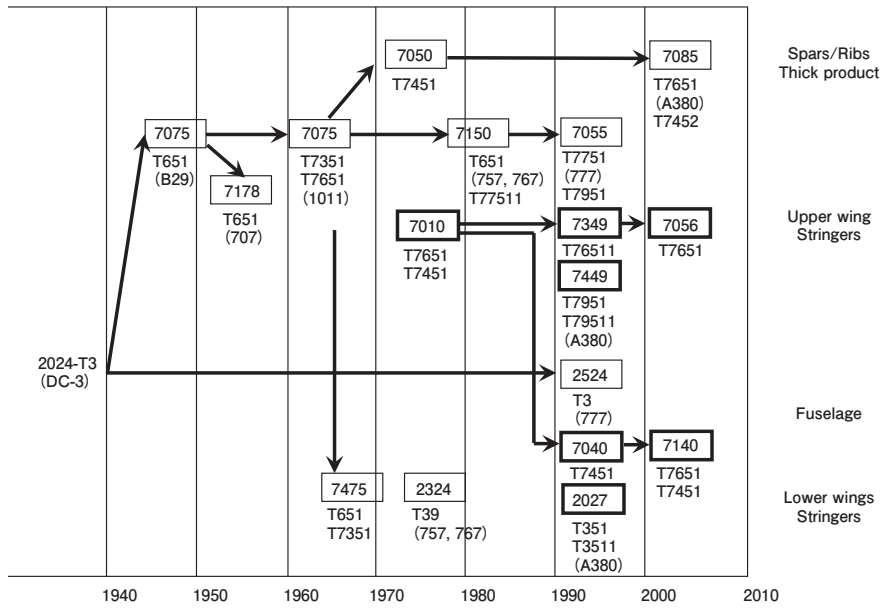


Fig. 7 Alloy development by aircraft part, Alcoa in thin box, Constellium (Former Pechiney and Alcan) in thick box<sup>46)</sup>

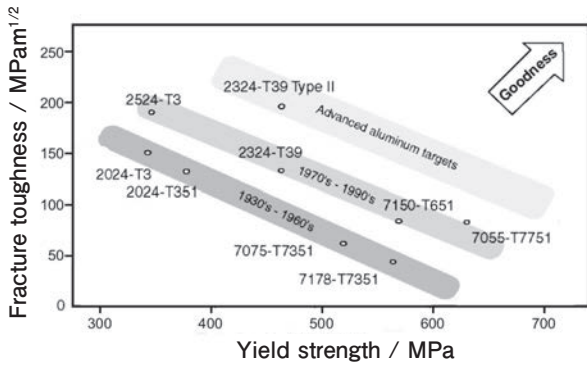


Fig. 8 Relationship between yield strength and fracture toughness<sup>45),47)</sup>

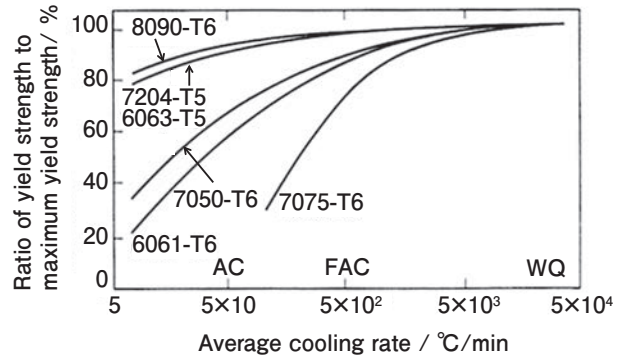


Fig. 9 Comparison of quenching sensitivity of various aluminum alloys<sup>48)</sup>

5.1 焼入れ性 (焼入れ感受性)

工業的には焼入れ性という表現を使用するが、学術的には焼入れ感受性が敏感、鈍感という表現を用いることが多い。焼入れ性が良いということは焼入れ感受性が鈍感であることを意味する。焼入れ性が悪い材料は一般に水冷せざるを得ない。これに対し焼入れ性が良い材料は空冷でも焼きが入り、水冷材のように材料が歪まなくても製造でき、歪除去の工程がなくなり製造しやすくなる。このため、製造現場からは焼入れ性の良い材料開発が望まれてきた。空冷でも焼きが入る焼入れ性の良い材料は、Fig. 9に示すようにCuを多く含まないAl-Zn-Mg系7204、Al-Mg-Si系(6063, 6N01)、Al-Li系8090合金に限られる<sup>48)</sup>。これらの合金以外では遅い冷却速度では冷却中に固溶していた溶質原子が化合物を形成し析出して強度低下を招く。

これは結晶粒微細化のために添加された微量元素の影響も受ける。馬場はFig. 10に示すようにAl-6%Zn-1.8%Mg合金の焼入れ感受性に及ぼす微量添加元素の

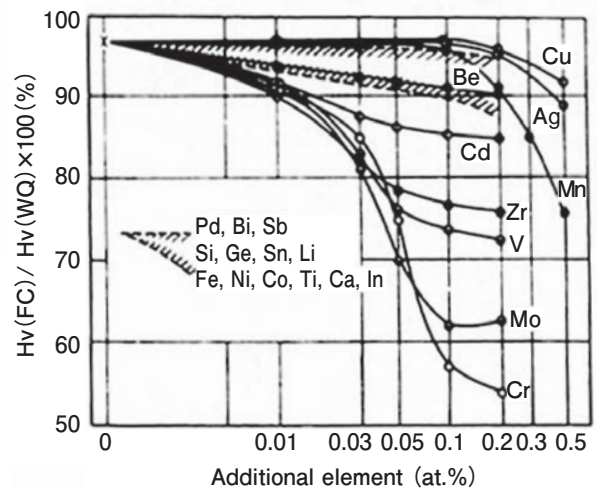


Fig. 10 Effect of additional elements and their amounts on quench sensitivity of an Al-6%Zn-1.8%Mg alloy<sup>49)</sup>

影響を調べた<sup>49)</sup>。465℃で3時間の溶体化処理後、水冷(WQ)と炉冷(FC: 15℃/min)を行い、その後120℃で

時効処理を行った。縦軸は水冷材の硬度に対する炉冷材の硬度の比を示す。横軸は微量元素の添加量である。ここで明らかなことは、第一に微量元素とその添加量で焼入れ感受性が大きく異なることがわかる。第二に微量元素が添加されない場合は水冷材と炉冷材の強度はほとんど変わらないことである。

### (1) 微量元素が添加された場合

特にCr添加はZr添加に比べて焼入れ感受性が敏感で、冷却速度が遅くなると強度が大きく低下する。馬場はこうしたデータを元にZrを添加した焼入れ性の良好なAl-Zn-Mg合金を開発した。Fig. 11に示すようにZrとCrの違いはそれぞれの形成される化合物界面の違いで $Al_3Zr$ はマトリックスと整合性を有する界面が多いのに対し、 $Al_{18}Mg_3Cr_2$  (E相)の化合物は非整合界面となり、安定相の $MgZn_2$  ( $\eta$ 相)が冷却中に析出しやすいことによる<sup>50)</sup>。

### (2) 微量元素が添加されない場合

炉冷でも水冷並みに強度が得られるとすれば、従来の焼入れ凍結空孔により時効硬化する考え方は成り立つのかが問題となる。ゆっくりと冷却するので、冷却中に空孔は拡散して凍結空孔はほぼないと考えられる。この問題を検討するために、高純度地金を用いてAl-6%Zn-0.75%Mg合金板材を450℃で60min溶体化処理を行い、その後、水冷、空冷(180℃/min)、炉冷(0.33℃/min)を行い、室温で10080min保持後高温時効した結果をFig. 12に示す<sup>21)</sup>。120℃時効では馬場の結果を再現している。200℃時効では水冷よりも炉冷の方が硬度が高くなっていることがわかった。さらに興味深いことに、炉冷材も水冷材と同様に室温時効硬化することである。

### (3) 時効硬化論の再検討

Al-Cu-Mg合金で徐冷により強度が低下するのは、冷却中に安定相のS相などが析出し過飽和な固溶原子が大幅に減少するからである<sup>51)</sup>。一方、Al-Zn-Mg合金において炉冷で高い強度が得られたのは、固溶限が大きく炉冷しても結晶粒界にわずかに安定相が析出するのみで、結晶粒内では冷却後も大半の溶質原子は水冷材と同様に過飽和で非平衡状態にあったと考えられ、時効処理により原子がクラスターやGPゾーンを形成し水冷材とほぼ同等の強度が得られた。この合金は350~410℃で2時間の軟化処理である程度析出した後の炉冷でも、過飽和な固溶量があれば時効硬化を示す<sup>52)</sup>。焼入れ性のよいAl-Li合金では炉冷中に $L1_2$ 規則構造を有

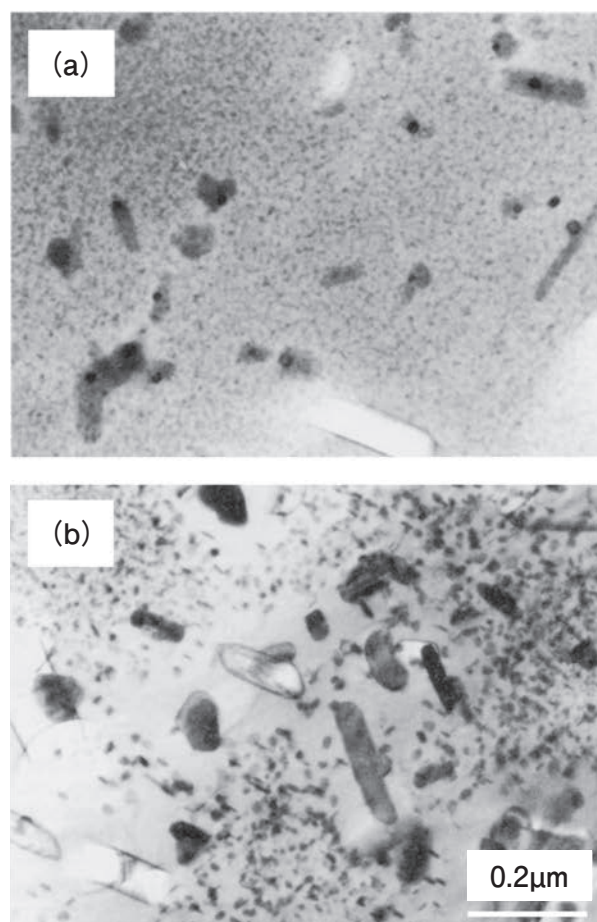


Fig. 11 Precipitation around (a) Zr compounds in 7150 and (b) Cr compounds in 7075 after air cooling (1℃/sec) and aged at 120℃-24 h and 154℃-20 h<sup>50)</sup>.

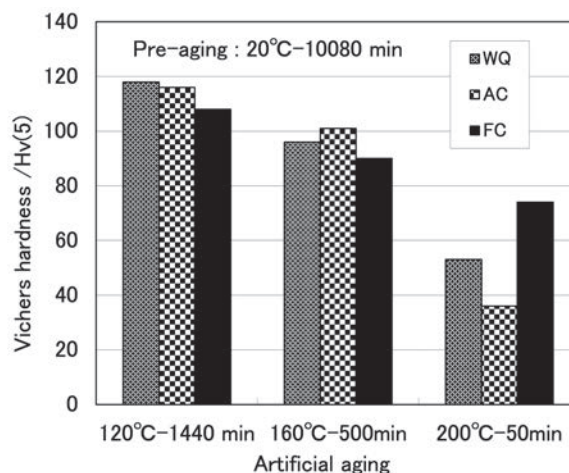


Fig. 12 Effect of cooling rate from solution heat treatment on Vickers hardness of an Al-6%Zn-0.75%Mg alloy aged at 20℃-10080 min pre-aging followed by 120℃-1440 min, 160℃-500 min, and 200℃-50 min aging, (WQ : water quenching, AC : air cooling, FC : furnace cooling)<sup>21)</sup>.

する $Al_3Li$ が形成されていた。このため炉冷後の強度は高温時効後の強度とほぼ同じであった<sup>53)</sup>。Al-Zn-Mg合

金やAl-Li合金の時効硬化は従来の時効硬化論では説明が難しい。格子欠陥論に基づく時効硬化論の再検討が必要な時期に来ていると考える。

工業的には炉冷で材料が製造できる可能性や200℃での高温強度が高くなる可能性もあるので、炉冷中に何が生じているかは、時効硬化理論とともに今後検討すべき課題である。

## 5.2 高強度高靱性化

### (1) 加工熱処理

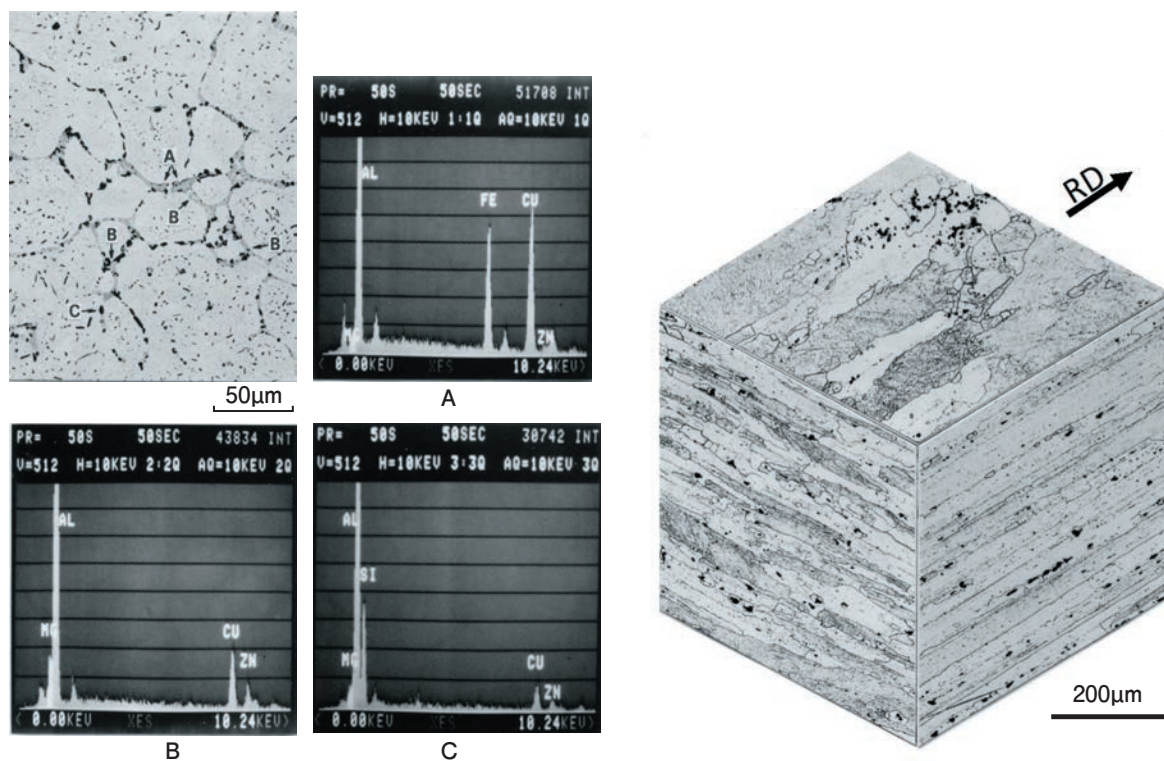
既存材料の性能向上では、超々ジュラルミンの性能向上はまだまだ可能性はあると考えている。かつて五十嵐は、80 kg/mm<sup>2</sup> (790 MPa) は出すことができると言っていた。これを阻んでいるのが靱性、延性である。Fig. 8からもわかるように高強度にすると靱性や延性が低下することである。この原因の一つにFig. 13に示すような casting microstructure (7150合金) があり、高濃度の成分の偏析や晶出物が粒界に残存して圧延および熱処理後もその層状の結晶粒界に残存してしまうことによると考えている<sup>54)</sup>。これを解決するには casting microstructure に巨大歪みを付加することで結晶粒界を剪断により破壊することである。名古屋大学名誉教授の金武直幸らは基礎

研究の結果、温間圧縮ねじり加工法で6回以上のねじり加工が有効であることを明らかにした。これを工業化させるには、九州工業大学教授中村克昭が開発したFig. 14に示すような丸棒で工業的に連続的にねじり加工を与える装置CREOが有効で、大型になるが押出用ビレットのような丸棒には適用可能だと考えられる。

### (2) 剪断破壊の抑制

Al-Zn-Mg合金は引張でも圧縮でも剪断変形が生じて破壊に至ることが多い。特にCuを多く含むAl-Zn-Mg-Cu系合金圧延の場合には耳割れの原因ともなる<sup>55)</sup>。これは多くの溶質原子が固溶している場合に生じる。このような耳割れを防ぐには溶質原子を析出のノーズ温度(Al-Zn-Mg系では300℃, Al-Zn-Mg-Cu系では350℃)で十分析出させ、再固溶しない温度で加工することが必要である。Al-Zn-Mg合金の引張試験での剪断破壊についてはE. Nesの論文が詳しい<sup>56)</sup>。

ここではCr添加された7075とZr添加された7150の破壊靱性とその破面について述べる。Fig. 15は30mmの厚板の破壊靱性に及ぼす不純物量と調質の影響を示す。7075はピーク強度のT651, 過時効のT7351, いずれの調質においても不純物を低減させると破壊靱性値



(a) Constituent compounds formed during solidification of alloy 7150

(b) Dispersion of constituent compounds after hot rolling followed by solution heat treatment of alloy 7150

Fig. 13 Casting microstructure of alloy 7150 slab and microstructure of its plate after hot rolling followed by solution heat treatment. The casting microstructure shows the several constituent compounds crystallized during solidification at the grain boundaries and cell boundaries. During hot rolling, these compounds are located at the layered grain boundaries of the plate<sup>54)</sup>.

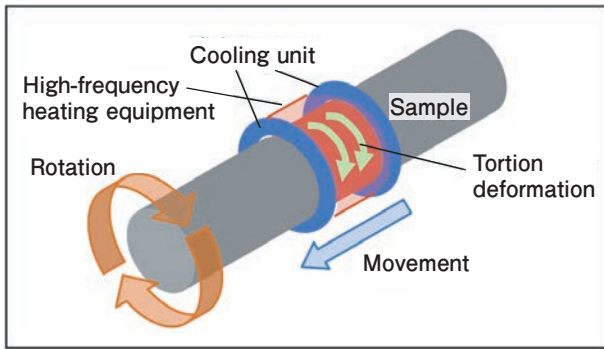


Fig. 14 Configuration of hot torsion machine, CREO made by Rinasci Metalli (established by Prof. K. Nakamura).

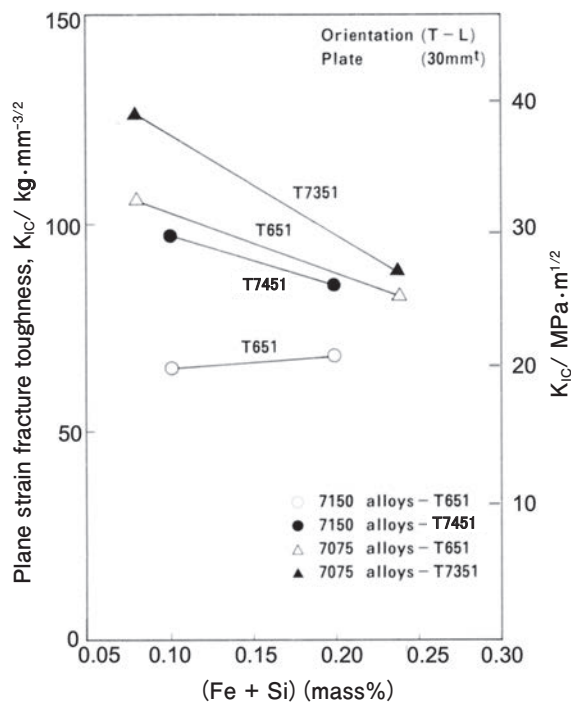


Fig. 15 Effect of impurities on fracture toughness of alloys 7075 and 7150<sup>(50,57)</sup>.

が向上する。しかしながら7150の過時効調質のT7451は不純物を低減させると靱性が向上するが、ピーク強度のT651ではむしろ低下した<sup>(50,57)</sup>。Fig. 16に示すT651材の破面観察から、Zr添加した7150では破面が滑らかであるが、一方、7075ではディンプルが多いことがわかる。これはFig. 11のTEM写真からも明らかなようにCr系粒子E相の周囲は溶質原子の少ない領域で、応力が付加されても応力緩和が生じると考えられる。この結果ディンプルが生成したと考えられる。一方、Zr系粒子近傍では溶質原子の少ない領域が少なく応力緩和が生じず、剪断破壊に至るものと考えられる。この剪断破壊は特に固溶原子の多いT651材(導電率34.5%IACS)で生じやすい。過時効材T7451(導電率40.5%IACS)になると固溶原子が減少し、安定相界面で転位が吸収され応力緩和が生じディンプルも増

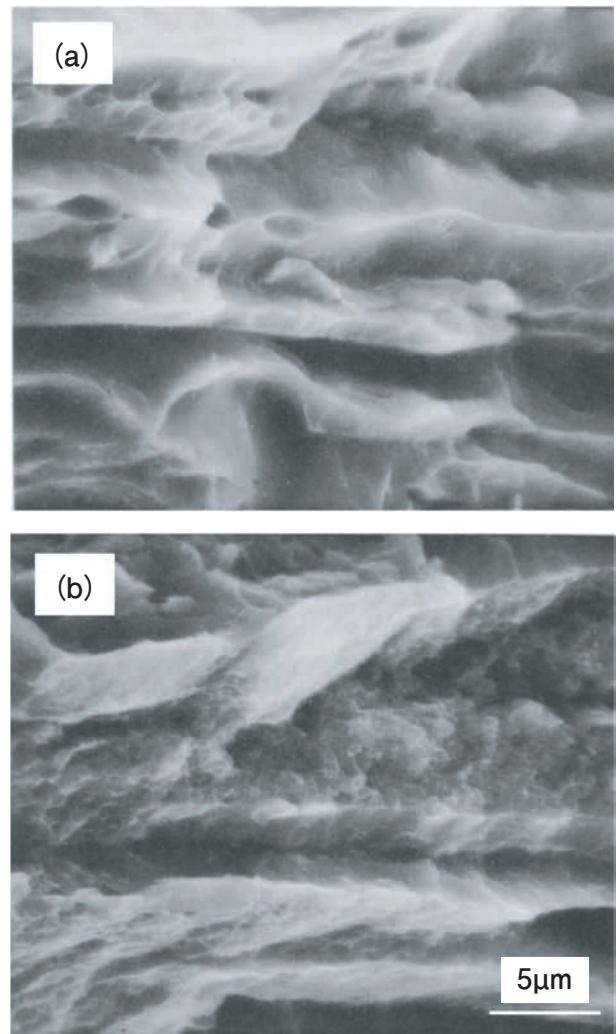


Fig. 16 Fracture surfaces of 7150 (a) and 7075 (b)-T651plates after fracture toughness test<sup>(50,57)</sup>.

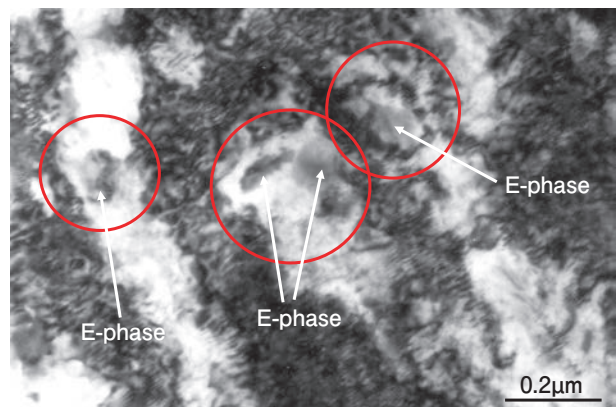


Fig. 17 TEM structure of 7075 alloy after cold rolling of 90% reduction; regions of low dislocation density are observed around the E phase<sup>(58)</sup>.

加する。Fig. 17は90%冷間圧延した時のCr系粒子E相の周囲のTEM組織である<sup>(58)</sup>E相の周囲は転位の集積も少なく転位はリング状になって集積していることがわかる。これはE相近傍で応力緩和が生じた結果生じたものと考えられる。今後、Zr添加合金で高強度高靱

性を図るには、焼入れ性を阻害させない第二相分散粒子の検討や固溶原子量を制御しながら強度と靱性を高める熱処理法の検討が必要であろう。

### 5.3. 今後の目標

次世代の研究者にはFig. 18に示すように靱性、延性、応力腐食割れ性に優れた引張強さ700~750 MPaのESDを超えるSuper ESD合金開発に挑戦して世界をリードすることを期待する。このためには既存のプロセスでは限界があり、新しい製造プロセスや加工熱処理法の開発を行なっていく必要がある。今後の航空機用の材料開発は既存材料の高強度高靱性化、2013合金のような低コスト加工が可能な材料開発、あるいは高機能なAl-Li合金やCFRP炭素繊維複合材料の採用が考えられ、コストや性能からそれぞれの材料の棲み分けができてくると考えられる。なお、Al-Li合金の最近の動向については、参考文献41を参照されたい。

## 6. おわりに

日本では超々ジュラルミンに関して、零戦に使われた合金ということでアルミニウムの関係者にはそれなりに知られていると思っていた。しかし海外ではあまり知られていないことがわかり、何かしら記録に残しておきたいということでこの10年間ほど軽金属その他雑誌に執筆し、2020年そのまとめとして「超々ジュラルミンと零戦」<sup>8)</sup>という本にまとめることができた。さらに2021年には国立科学博物館の系統化技術の調査に携わることができ、航空機用アルミニウム合金の歴史をまとめることができた<sup>7)</sup>。歴史は調べれば調べるほど疑問が出てくるが、うまくジグソーパズルがはまり納得することもある。学問的には先人たちを悩まし続けた応力腐食割れはなぜ生じるのかという最大の問題は、まだ十分解決してはいないと考えている。CrやZr添加と過時効熱処理で実用的には問題ないレベルまで来たが、全く大

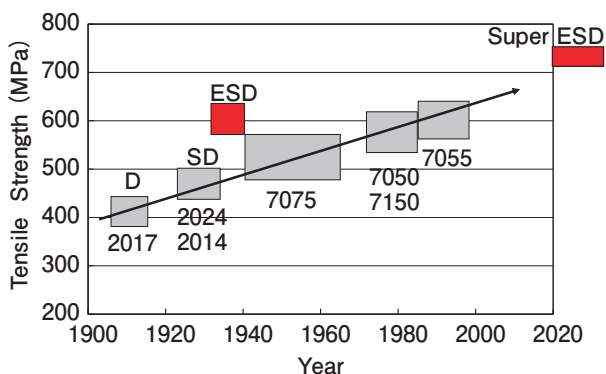


Fig. 18 Relationship between alloy development and tensile strength, and target for the future.

丈夫とは言い切れないところが悩ましい問題である。また時効硬化に関しても従来の原子空孔論では説明のつかない現象も出てきている。時効硬化論を発展させて超々ジュラルミンを超える新合金を開発できれば世界のレベルを大きく超えて行くであろう。

### 参考文献

- 1) 吉田英雄：軽金属, **65** (2015), 508-516.
- 2) 吉田英雄：軽金属, **65** (2015), 590-598.
- 3) 吉田英雄：軽金属, **65** (2015), 627-637.
- 4) 吉田英雄：軽金属, **66** (2016), 26-38.
- 5) 吉田英雄：軽金属, **66** (2016), 97-106.
- 6) 吉田英雄：軽金属, **66** (2016), 136-149.
- 7) 吉田英雄：航空機用アルミニウム合金の系統化調査, 国立科学博物館, 技術の系統化調査報告Vol.31, March (2022), 383-494, ISSN 2187-462X, <https://sts.kahaku.go.jp/diversity/document/system/pdf/130.pdf>
- 8) 吉田英雄：超々ジュラルミンと零戦, 昭栄社印刷所, (2020).
- 9) 五十嵐勇, 北原五郎：日本航空学会誌, **53** (1939), 982-996.
- 10) 五十嵐勇, 北原五郎：住友金属・研究報告, **3**, No.6 (1939), 455-474.
- 11) Aluminum, Properties and Physical Metallurgy, edited by J. E. Hatch, ASM, (1984), 351-378.
- 12) AA: Aluminum standard and data (The Aluminum Association).
- 13) 日本アルミニウム協会編：アルミニウムハンドブック, 改訂7版, (2007).
- 14) 吉田英雄：まてりあ, **57** (2018), 263-270.
- 15) M. H. Haas: Aluminium, **17** (1935), 502-509.
- 16) A. Wilm: Metallurgie, **8** (1911), 225.
- 17) 幸田成康監修：合金の析出, 丸善, (1972), 95.
- 18) O. H. Duparc: Z. Metallkde, **96** (2005), 398.
- 19) P. W. Brooks: Zeppelin: Rigid Airships, 1893-1940, Smithsonian Institution Press, (1992), 58, 174.
- 20) 里達雄：まてりあ, **56** (2017), 338-345.
- 21) 吉田英雄, 渡辺威郎, 八太秀周：軽金属, **67** (2017), 41-48.
- 22) 馬場義雄：日本金属学会誌, **31** (1967), 910-915.
- 23) 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.
- 24) 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.
- 25) J. A. Nock, Jr.: Physical Metallurgy of Aluminum Alloys, ASM, (1949), 167.
- 26) W. L. Fink, D. W. Smith and L. A. Willey: Age Hardening of Metals, ASM, (1940), 31-55.
- 27) W. A. Anderson: Precipitation from Solid Solution, ASM, (1959), 150-207.
- 28) 山本悟, 塙健三：これからの材料学ー同時の価電子数と価電子の空席数ー, ミューズ・コーポレーション, (2019).
- 29) 竹田真帆人, 田邊晃生, 塙健三, 山本悟：合金論の歴史と論理, ミューズ・コーポレーション, (2007).
- 30) 五十嵐勇：住友金属・研究報告, **2**, No.10 (1937), 991-1020.
- 31) 五十嵐勇：航空機用材としての軽合金の研究, 学位論文(大阪帝国大学), (1939), 37.
- 32) 中田兵次：住友金属・研究報告, **4**, No.4 (1941), 329-334.
- 33) 五十嵐勇：住友金属・研究報告, **2**, No.12 (1937), 1280-1294.

- 34) 五十嵐勇, 北原五郎: 鉄と鋼, **23** (1937), 35-39.  
35) 五十嵐勇, 北原五郎: 住友金属・研究報告, **3**, No.9 (1937), 883-899.  
36) 五十嵐勇, 北原五郎: 日本金属学会誌, **3** (1939), 66-76, 住友金属・研究報告, **3**, No.6 (1939), 531-552.  
37) 佐藤史郎: 私信.  
38) 吉田英雄: 住友軽金属技報, **46** (2005), 99-116.  
39) 吉田英雄: 住友軽金属技報, **54** (2013), 264-326.  
40) 吉田英雄: 軽金属, **65** (2015), 432-440.  
41) 吉田英雄: 軽金属, **65** (2015), 441-454.  
42) 馬場義雄: 住友軽金属技報, **41** (2000), 91-121.  
43) 馬場義雄, 吉田英雄: 住友軽金属技報, **18** (1977), 68-79.  
44) 吉田英雄: 住友軽金属技報, **54** (2013), 250-263.  
45) A. S. Warren: Proceedings of ICAA9, Edited by J. F. Nie et al., IMEA (2004), 24-31.  
46) J. D. Bryant, Alcoa Aluminum: Rolled Product, March 18, 2015. に加筆  
[http://www.alcoainnovation.com/fr/pdf/Alcoa\\_Aluminum\\_GRP\\_webinar\\_03\\_18\\_15.pdf](http://www.alcoainnovation.com/fr/pdf/Alcoa_Aluminum_GRP_webinar_03_18_15.pdf)  
47) B. Smith: Advanced Materials & Processes, Sep. (2003), 41-44.  
48) 土田信, 吉田英雄: 軽金属, **39** (1989), 587-606.  
49) 馬場義雄: 日本金属学会誌, **31** (1967), 910-915.  
50) 吉田英雄, 宇野照生, 馬場義雄: 軽金属, **34** (1984), 689-701.  
51) 鈴木太一, 八太秀周, 吉田英雄: 軽金属, **68** (2018), 333-338.  
52) 松田眞一, 吉田英雄: 軽金属, **44** (1994), 400-405.  
53) 平野清一, 吉田英雄, 宇野照生: 住友軽金属技報, **30** (1989), 59-65.  
54) 高靱性アルミニウム合金開発の研究, 革新航空機技術開発に関する研究調査成果報告書, No.702, 日本航空宇宙工業会, 革新航空機技術開発センター, (1983), 207-341.  
55) アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 101.  
56) E. Nes: Z. Metallkde. **69** (1978), 35-42.  
57) 高強度・高靱性アルミニウム合金の諸性質, 研究部会報告書 No.13, 軽金属学会研究員会, (1985), 2-15.  
58) 吉田英雄: 軽金属, **65** (2015), 345-355.



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