

## 超ジュラルミンとDC-3

吉田 英雄\*

## Super Duralumin and DC-3 Airplane

Hideo YOSHIDA\*

## 1. はじめに

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。当時の超ジュラルミンは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。ここでは1930年代中頃までの合金開発の状況をまとめる。

## 2. ジュラルミンから超ジュラルミンへ

## 2.1 イギリス National Physical Laboratory (NPL)

Wilmと同様にAl-Cu-Mn合金を研究していたWalter Rosenhain (1875-1934, 図1<sup>1)</sup>)は1875年、Berlinで生まれ、5歳のときにオーストラリアに移住した。メルボルン大学を卒業後、ケンブリッジ大学のJ. A. Ewing教授の下で研究した。1906年イギリスTeddingtonにあったNational Physical Laboratory (NPL)のMetallurgy and Metallurgical Chemistryの初代の部長になり、1931年までこのポストにいて、アルミニウム合金の発展に大きく貢献した。特に耐熱合金であるY合金の発明者として知られている。1934年58歳で亡くなった<sup>2)</sup>。彼は1914年に有名な物理冶金学の教科書(図1)を著している<sup>3)</sup>。この本ではまずなぜPhysical Metallurgyという用語を用いるのかという説明から始まっている。当時は状態

図と機械的性質、金属組織、それらの関係が精力的に研究されていたことがわかる。彼の率いた部門は、1910~1930年に大きな成果を上げ、その後のアルミニウム合金の研究に大きな影響を与えた。ここでは1921年8月イギリス機械学会のEleventh Report to the Alloys Research Committee on Some Alloys of Aluminium (Light Alloys) (図2)で報告され、その後の研究に大きな影響を与えた3つの合金について述べる<sup>4)</sup>。この報告書は第一次世界大戦中から戦後にかけてのNPLの研究成果をまとめたものである。

## 2.1.1 E合金

Rosenhainの前述の著書(第1版)では、アルミニウム合金に関してはAl-CuとAl-Zn合金に関して状態図があるくらいで少ないが、Al-Zn合金の状態図についてはかなり詳細に述べている。それは1911年RosenhainとS. L. ArchbuttとがJ. Inst. Met.に発表したものを引用していることによる<sup>5),6)</sup>。そ

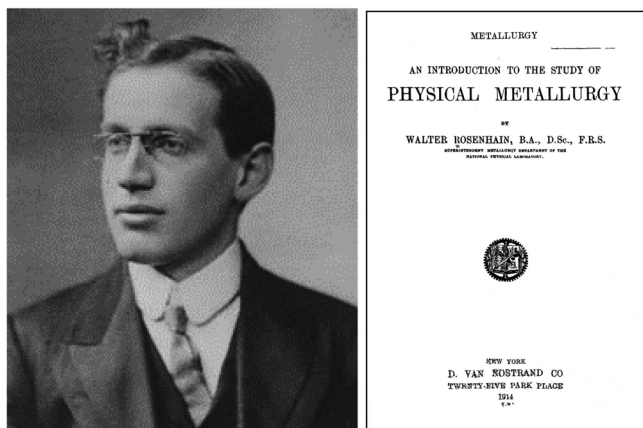


図1 W. Rosenhain<sup>1)</sup>と彼の執筆した物理冶金学の教科書の標題紙<sup>3)</sup>(Rosenhainの写真はNPLのご好意によりNPLのHPより転載)

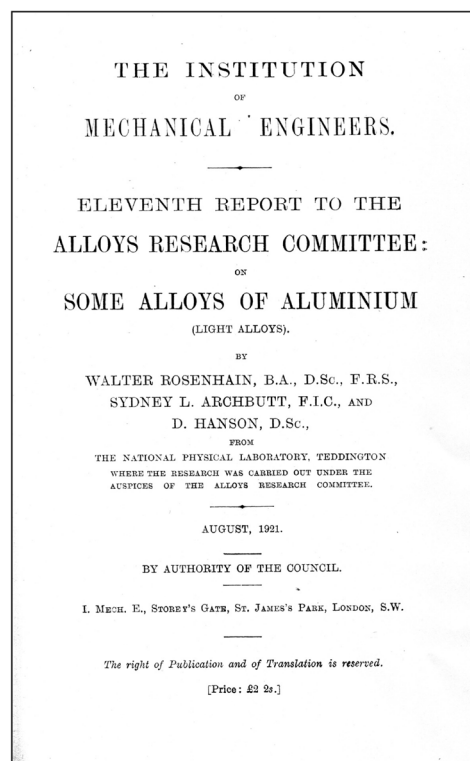


図2 第11回アルミニウム合金に関する合金研究委員会報告書標題紙<sup>4)</sup>

\*株式会社UACJ 技術開発研究所 (〒455-8670 愛知県名古屋市港区千歳3-1-12) Research & Development Division, UACJ Corporation (3-1-12 Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670) E-mail: yoshida-hideo@uacj.co.jp

受付日：平成27年8月10日 受理日：平成27年9月11日

の後、彼は第一次世界大戦中から戦後にかけて、MgやMnを添加したAl-Zn-Cu合金に焦点を当てて研究を行い、それを上記のイギリス機械学会合金研究委員会へのEleventh Reportで報告している<sup>4)</sup>。その報告書でAl-20%Zn-2.5%Cu-0.5%Mg-0.5%Mnの組成を有するE合金（Zinc Duralumin）は高い強度を示すことを明らかにした。彼らの報告書のデータをもとに合金成分と製造条件と強度の関係をまとめたものを表1に示す<sup>4)</sup>。図3は押出棒の熱間圧延に用いた当時の孔型圧延機（溝付き圧延機）である<sup>4)</sup>。この孔型圧延機で熱間圧延したE合金を400°Cで焼入れ後室温にて5日間時効させると630MPaの引張強さを示す。この値はこの報告書で最高の強度であると書かれている。AlcoaのR. S. Archerは「この合金の1mm（18 Gauge）板材は引張強さ600MPa、伸び10%に到達する可能性を秘めていたが、この系の合金は重大な弱点

を有していた。まず比重が大きいこと、製造が困難なこと、腐食しやすいこと、引張強さよりかなり小さな応力が負荷され続けると粒界割れ感受性、すなわち応力腐食割れ性が高くなることがある。しかし、この合金の応力腐食割れはMn添加で大きく改善された」と述べている<sup>7)</sup>。

2.1.2 Y合金

この合金についても同じくEleventh Reportで報告された。その報告書のなかに軽合金の高温強度についてまとめたものがあり、そこにY合金が記載されている<sup>4),8)</sup>。Y合金というのは試験片番号に付したアルファベットをそのまま用いたもので、特に意味がない。この合金の組成はAl-4%Cu-1.5%Mg-2%Niである。この合金には後述する24Sと同様にマグネシウムが1.5%添加されていることが興味深い。金型に鑄込んだ材料を480°Cから焼入れして4日間室温時効させ

表1 Al-Zn系合金の強度特性（第11回合金研究委員会報告書より）<sup>4)</sup>

合金系	記号	Zn	Cu	Mg	Mn	押出棒 (in)	圧延	時効条件	YS (MPa)	TS (MPa)	E (%)
Al-Zn-Cu系	W188	25	3			1.25	押出まま		352	448	16.0
	W236	12	4			1.5	熱延→0.875 in (*)		108	292	22.0
	W235	15	4			1.5	同上		257	374	17.0
	W240	20	4			1.5	同上		318	426	14.0
Al-Zn-Cu-Mg系	W191	15	3	0.25		1.25	押出まま		329	432	17.0
	W193	13	2.5	0.5		1.25	同上		263	395	19.0
	W191	15	3	0.25		1.25	同上	450°C焼入れ, 時効	335	482	22.0
	W193	13	2.5	0.5		1.25	同上	450°C焼入れ, 時効	286	442	22.0
Al-Zn-Mg系	W194	15		0.5		1.5	熱延→0.875 in (*)		287	377	25.0
	W194	15		0.5		1.5	同上	500°C焼入れ, 時効	215	377	28.0
Al-Zn-Cu-Mn系	W241	20	2.5		0.5	1.5	熱延→0.875 in (*)		329	419	16.0
	W241	20	2.5		0.5	1.5	同上	350°C焼入れ, 時効	210	426	21.0
Al-Zn-Cu-Mn-Mg系 (E合金)	W242	20	2.5	0.5	0.5	1.5	熱延→0.875 in (*)		366	459	15.0
	W242	20	2.5	0.5	0.5	1.5	同上	350°C焼入れ, 1.5時間時効	259	459	20.0
	W242	20	2.5	0.5	0.5	1.5	同上	350°C焼入れ, 5日間時効	508	584	12.0
	W242	20	2.5	0.5	0.5	1.5	同上	400°C焼入れ, 5日間時効	334	629	9.0

(\*) 押出棒の熱間圧延には、図3に示す孔型圧延機（溝付き圧延機）を使用した。

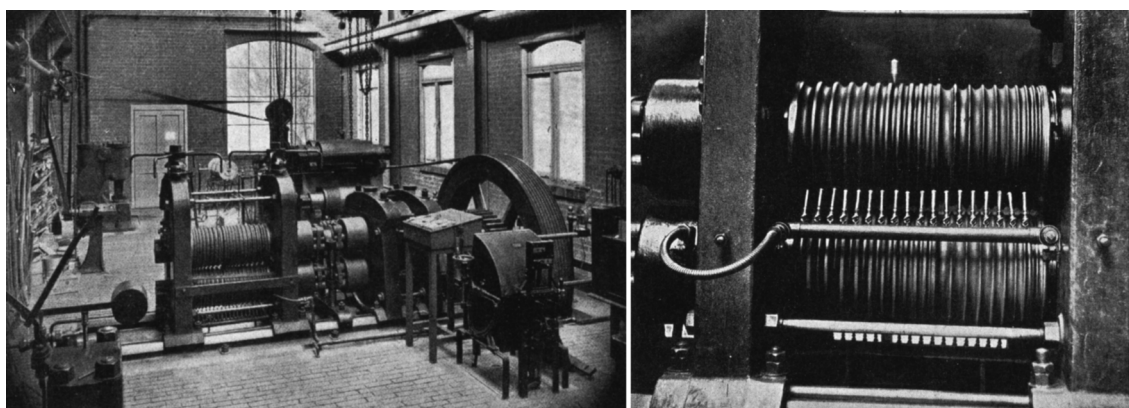


図3 NPLで使用されていた孔型圧延機（溝付き圧延機）。ガスバーナでロールを予加熱（右）<sup>4)</sup>

た材料の室温強度は374MPa, 伸びは24%であったが, 圧延材では433MPa, 伸びが15~18%得られることがわかった<sup>7)</sup>。Alcoaでもこの合金を追試したところ, 鍛造品を520°Cで24時間加熱後1週間時効したときの引張強さは427MPa, 伸びは23%, 150°Cで16時間時効すると引張強さは448MPa, 伸びは18%を示した<sup>7)</sup>。この合金は260~370°Cでの高温強度がジュラルミンや14S系超ジュラルミン(後述)より優れているためにイギリスではピストン用合金として利用された。切削性はすばらしいが, 鍛造性は劣るために生産性が悪いのが問題であった<sup>7)</sup>。

### 2.1.3 Al-Mg-Si系合金

NPLのD. HansenとMarie L. V. Gaylerは, Al-Mg<sub>2</sub>Siの準二元系の状態図を作り, Mg<sub>2</sub>Siはアルミニウムに固溶するが, これも高温から低温になるにつれて著しく固溶度が減少することを上記のEleventh Reportで報告した<sup>4), 9), 10)</sup>。1922年, Gayler女史はAl-CuAl<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>Si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<sub>2</sub>とMg<sub>2</sub>Siの両方の析出硬化が寄与すると考えた<sup>11)</sup>。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<sub>2</sub>, Al<sub>6</sub>Mg<sub>4</sub>Cu, Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>であることを報告した<sup>12)</sup>。Al<sub>6</sub>Mg<sub>4</sub>Cuについては1919年ドイツのVogelがすでに発見していたが<sup>13)</sup>, これを再確認したとのことである<sup>14)</sup>。

なお, Al-Mg<sub>2</sub>Si準二元系状態図の研究とMg<sub>2</sub>Siを含むアルミニウム合金の時効については, イギリスで研究され発表されたが, それを実用合金として利用しようとしたのは, スイスのGiulini社で, すでに1916年Aludurという名称で, 焼入れ焼戻しにより析出強化させる合金として特許(Swiss Patents No.85606)を取得している<sup>15)</sup>。

Aludur 533: Al-1.3%Si-0.7%Mg-0.4%Fe, 砂型鋳物  
熱処理後, 引張強さ, 250~350MPa, 伸び8~18%<sup>16)</sup>

その後スイスのAIAGによってAldreyという名称の合金が導電率の高いアルミニウム合金として, 特許が成立した。このAldreyは焼入れしてから線引きをして焼戻しすると強度がさらに向上し導電率も高いので送電線に用いた<sup>14)</sup>。

Aldrey: Al-0.55%Si-0.43%Mg

熱処理後, 引張強さ260~300MPa, 耐力300~340MPa, 伸び7~9%<sup>16)</sup>

## 2.2 アメリカ標準局 (U.S. Bureau of Standards)

### 2.2.1 Merica

アメリカ政府も合金の研究開発を支援するために, 1913年, アメリカ標準局はP. D. Merica(図4左<sup>17)</sup>)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。彼はベルリン大学で学位を取得したばかりであった<sup>18)</sup>。1919年アメリカ鋳山冶金学会(AIME)の講演会でジュラルミンに関する報告を行い, 1921年AIMEの会誌にも発表された<sup>19), 20)</sup>。その発表内容を西村教授の「随筆・軽合金史(其三)」から引用して紹介する<sup>21)</sup>。「Mericaらは, Cu 0.04~3.74%, Mg 0~3.5%を含む16種の試料を造塊, 熱間圧延, 冷間圧延, 焼鈍により0.8mmの板を作り, この板を熱処理して引張試験と硬度を測定した。478~525°Cから焼入れして20°Cおよび100°Cで時効した。最も強度が高い成分はCu 3.18%, Mg 0.46%, Fe 0.34%, Si 0.24%であった。引張強さが340~350MPa(35~36kg/mm<sup>2</sup>)でジュラルミンより強度が低いが, これはCuが少なく, Mnが含まれないためと考えられ

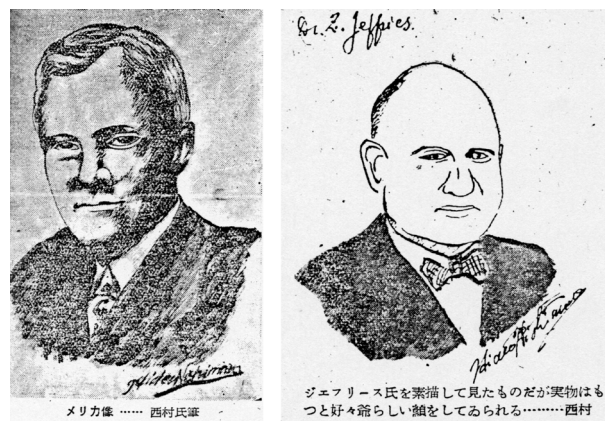


図4 西村教授が描いたMericaとJeffriesの似顔絵<sup>17), 23)</sup>

た。その他, Cu 3.74%, Mg 1.08%, Fe 0.52%, Si 0.3%という合金を515°Cから焼入れして125°Cで14日間時効すると引張強さ440MPa(45kg/mm<sup>2</sup>), 伸び11%を得ている。この成分はその後開発された超ジュラルミンに近く, 既にジュラルミンを超える材料が示唆されている。」

### 2.2.2 Mericaの業績

幸田成康教授は編著「合金の析出」<sup>15)</sup>の第一章「時効硬化研究の歩み」のなかで, Mericaの研究成果の優れた点を次のように述べている。第一にAl-CuとAl-Mg二元系の状態図を決定し, 時効硬化は合金の固溶限が温度低下に伴って減少するが相変化が原因で起こることをはっきりと認めたことである。第二に500°Cからの焼入れによってCuAl<sub>2</sub>の析出が抑えられ, 室温あるいは100°Cの時効でCuAl<sub>2</sub>がコロイド状に分散したきわめて細かい粒子として析出することによって硬化が生じると考えたことである。すなわち焼入れして時効すると硬化を生じるという「析出硬化説」を提唱していることである。

西村教授も「この析出硬化説がもとになって時効硬化の現象が研究されてきたから, 時効硬化に関する理論の第一歩をここに画した意味で, Mericaの業績は大切なものである」と評価している<sup>21)</sup>。しかしながら, 西村教授は, 「実際, CuAl<sub>2</sub>のみを含むアルミニウム銅合金も, Mg<sub>2</sub>Si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余りしない。Mg<sub>2</sub>Siを含む合金などは全く示さないのである。これが両方の化合物を含んだときに, 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」, また「アルミニウム, マグネシウム, 銅の三元合金になると, 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」と述べている<sup>17)</sup>。

このようにMericaの析出硬化説では高温時効には有効であったが, 常温時効硬化については十分な説明を与えることができなかった。1920年, W. Fraenkelは電気抵抗が常温時効とともに上昇することを明らかにした<sup>10), 15), 22)</sup>。この結果, 常温時効硬化については析出によるものならば, 母相の濃度が低下し電気抵抗は減少すべきであるのに, 実際は上昇するため, 常温時効と高温時効は違うメカニズムで生じていることが認識され, いくつかの析出前硬化説が唱えられた<sup>15)</sup>。しかしなぜ硬化するかという機構についての説明は不十分であった。この頃, 常温時効, 人工時効, 低温時効, 高温時効という術語が固定化されてきた<sup>15)</sup>。

Mericaの発表に関してAlcoaの研究顧問となったZay Jeffries\*1(図4右<sup>23)</sup>)は1921年、Mericaの硬化説を補強する立場で、塑性変形の微細機構であるすべりと析出物の干渉という観点から、ある臨界の大きさの粒子が最も硬化に寄与するという「すべり干渉説 (slip interference theory)」を提唱した<sup>24)</sup>。考え方としては今日の転位論による析出硬化の説明と似ている<sup>15)</sup>。これらの説に対し、東北大学の本多光太郎博士や今野清兵衛博士は硬化が過飽和固溶体から析出状態に移る中間の状態が生じると考えた。これは鋼がオーステナイト→マルテンサイト→パーライトに変化する中間のマルテンサイトにおいて硬化することと同じ機構を考えていたが、その中間の状態の内部構造に関する説明は不十分であった。幸田教授は「析出前に過飽和に固溶した溶質原子が析出しようとして移動し、それが固溶体母相内で偏析ともいべき状態をつくりだすことが、どうして著しい硬化をもたらすのかの説明が不足していた」と述べている<sup>15)</sup>。1930年頃、小久保定次郎博士は、常温時効硬化は銅原子がアルミニウム原子よりも小さいため、銅原子の移動によって格子にひずみを生じて硬化および電気抵抗の上昇があるとし「ひずみ硬化説」を唱えた<sup>15)</sup>。Mericaも同様に硬化が析出に先立って生じることがわかってくると、結晶格子内にCuAl<sub>2</sub>として析出するまでに特定の場所に銅原子が集合してくる。Mericaはこれをknotと称し、銅原子が集まった周囲の格子がひずみ、それがすべりを妨げるため硬化の現象が生じると考えた。knotは今日よく用いられるクラスタに相当する<sup>15)</sup>。なお時効硬化理論については、Gürtlerが1956年時点でのドイツにおける研究の歩みをまとめていて、この日本語訳が「軽金属資料」に掲載された<sup>25)</sup>。

### 2.3 Alcoa

#### 2.3.1 Alcoaの研究所設立

アメリカでも海軍は第一次世界大戦の開戦とともに硬式飛行船の開発に異常な興味を示し、Alcoaに生産を促した。大戦前のAlcoaは地金生産工程の研究開発に重点を置いていたので、画期的な加工製品の開発や、それを量産化する技術を持っていなかった。また、Alcoaの創始者の一人であるC. M. Hallが中央研究所の創設といった考え方を拒否してい

表2 Alcoaの研究体制 (1919年)<sup>27)</sup>

Technical Department	Technical Direction Bureau	Technical Direction Incoming Materials Inspection Analytical Laboratory General Physical Laboratory Process & Product Supervision
	Research Committee  Research Bureau	Engineering Library Carbon Physical Chemistry Electrometallurgy Experimental Laboratory Physical Metallurgy Development

たので、実験設備はないに等しいかあっても原始的なものであり、実験ができるスタッフもない状況だった<sup>26)</sup>。1914年Hallが亡くなり、新しいアルミニウムの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となり、1919年Technical Departmentが設立され、その下にTechnical Direction BureauとResearch Committee(その中にResearch Bureau)が設置された<sup>27)</sup>。その1919年当時の研究開発組織を表2に示す。Technical Direction Bureauの当初の目的は“better aluminum cheaper”であった。Research BureauはHallがなくなる前から始めたプロジェクトを完了させることと同時にSales Departmentからはもっと直近の課題に貢献するよう要請されていた<sup>27)</sup>。その一方で、AlcoaはACC(Aluminum Casting Company)のLynite Laboratoriesを手に入れた。Lynite Laboratoriesは当時、アメリカでは最高級の非鉄金属の技術者を抱えており、特に同所の所長であったJeffriesは、研究から得られた知識やノウハウを体系化し文書化すること、そして冶金学的なプロセスを正確に書き記すことで技術者がそれを見れば再現できることが必要であると考えた<sup>27)</sup>。1920年Lynite LaboratoriesはAlcoaのResearch Bureauと合併し、1930年には、Technical Direction BureauとResearch BureauはNew Kensingtonに設立されたARL(Aluminum Research Laboratories, 1950年代、Alcoa Research Laboratoriesに改称)に統合された<sup>27)</sup>。ARLの基礎研究の成果は報告書、技術論文、本などの様々な形態で文書化された。研究者はそのような出版物を出すことが励みとなり信頼も得ることができた<sup>27)</sup>。

#### 2.3.2 The Aluminum Industryの出版

出版物の一つにJ. D. Edward, F. C. Frary, Z. Jeffriesが編集した全2巻からなる1930年発行のThe Aluminum Industryがある(図5)。執筆者はすべてAlcoaの研究者である。Vol. 1—Aluminum and Its Production, Vol. 2—Aluminum Products and Their Fabrication<sup>6)</sup>の2巻である。第1巻はアルミニウムの歴史と、アルミナおよびアルミニウムの製錬が、第2巻はアルミニウムとアルミニウム合金、その製造法をまとめている。第2巻の第3章Constitution and Structure of Aluminum Alloy SystemはJeffriesとともにACCからAlcoaに移ってきたR. S. Archerが執筆した。合金系として以下の合金について形成される化合物とともに状態図が示されている。実用的な合金系の状態図についてはこの頃までにほとんどできていたものと

\*1 Zay Jeffries (1888–1965)<sup>65)</sup>は1888年South Dakotaで生まれ、1909年South Dakota 鉱山技術大学の機械工学を卒業後、ClevelandのCase応用科学大学(現在Case Western Reserve大学)の冶金学インストラクタとして採用された。その後Clevelandでの新技術に関するコンサルタントになり、GEのタングステンランプの事業所やアルミニウム castingのACCで働いた。1920年Alcoaのコンサルタントになり、同時に一緒に研究するためACCからR. S. Archerを迎え入れ、1920年代のAlcoaの castingや鍛造でのアルミニウム合金研究を進展させた。彼の材料学に対する貢献としては金属の結晶粒径の測定法(ジェフリース法として知られている)と材料学的特性との関連、二次再結晶と介在物の関連、転位論の先駆けとなった「すべり干渉説」がある。その後、政府の多くの委員会で活動し、1945年にはGEの副社長となった。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。昭和26年、日本金属学会は博士の業績と日米間交流の尽力を評価して名誉員に推薦した。その折に100ドルの寄贈を受けた学会では、この寄付金を賞金として新進気鋭の研究者、技術者に奨学を主眼とする懸賞論文を募集して、昭和29年からジェフリース賞が出されるようになった。現在では賞牌がなくなったため終了している<sup>66)</sup>。なお、ジェフリース本人が冶金学者としての研究業績を報告している<sup>67)</sup>。

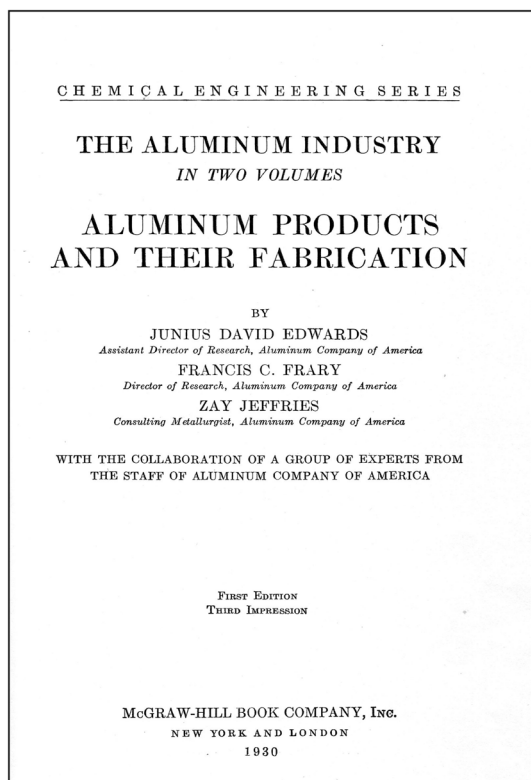


図5 Alcoaの研究者が執筆したThe Aluminum Industry, Vol. 2 Aluminum Products and Their Fabricationの標題紙<sup>7)</sup>

考えられる。掲載されている合金系は以下の通りである。

Al-Cu, Al-Si, Al-Fe, Al-Mn, Al-Zn, Al-Mg, Al-Mg<sub>2</sub>Si, Al-Mg-Si, Al-Fe-Si, Al-Cu-Si, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Mg, 状態図は示されていないがAl-Cu-Ni, Al-Cu-Zn

第5章 Commercial Alloys of Aluminumも同じくArcherが執筆しているが、実用合金として掲載されているのは、鋳物合金以外に展伸用合金として、次の7種類である。

Al-1.25%Mn (3S), Duralumin, 25S Alloy, Al-Mg-Si Alloys (51S), Super-Duralumin, Y Alloy (Wrought), "Alclad" Products

25S AlloyはAl-4.4%Cu-0.8%Si-0.75%Mn合金で、1919~1920年頃Alcoaで開発された。熱間加工性がよいのでプロペラなどの鍛造用合金として用いられた。51SもAl-1.0%Si-0.6%Mg合金で同時期にAlcoaで開発され、鍛造品や押出材、板材で使用された。いずれの合金も高温時効して使用された。Super-DuraluminとしてはC17S (Al-4.0%Cu-0.5%Mg-1.25%Si-0.5%Mn)とNo. 427 (Al-4.4%Cu-0.35%Mg-0.8%Si-0.75%Mn)が工業化された。C17Sは17Sにけい素を添加した合金で、No. 427は25SにMgが添加された合金で、後述する14Sのことである。"Alclad" Productsについても後述する。この本の出版は、その後1949年Physical Metallurgy of Aluminum Alloys<sup>28)</sup>、1967年Aluminum, Vol. 1-3<sup>29)</sup>、1984年Aluminum: Properties and Physical Metallurgy<sup>30)</sup>に繋がっている。これらの出版物にはAlcoaの研究や技術およびそれらのデータが集大成されていて、かつ入門書として世界中で用いられている。

### 2.3.3 17S

1916年、Alcoaはアメリカ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を求められ、同じ頃、フラ

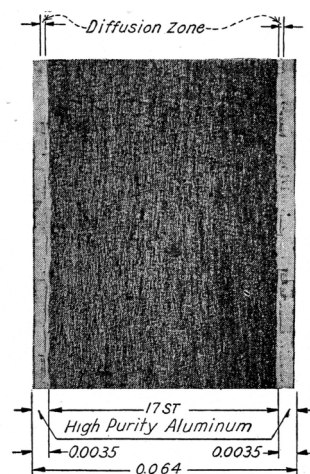


Fig. 84.—Fourteen-gage Alclad 17ST sheet. A new corrosion-resistant product which consists of a heat-treated aluminum alloy base with a smooth, dense, non-porous surface of pure aluminum of uniform thickness alloyed and integral with the core. Etched with 1 per cent hydrofluoric acid.  $\times 50$ . The micrograph shows the full cross-section of a 14-gage (0.064-inch) sheet. The alloy base is deeply etched and the intermediate diffusion zone well revealed, whereas the pure metal surface has not been appreciably attacked by the etching reagent. The intermediate zone between the pure metal and the alloy base results from diffusion of the soluble constituent, CuAl<sub>2</sub>, magnesium, and silicon from the alloy into the pure metal during fabrication and heat treatment, and is clear evidence of the integral character of the product. (Dix and Wilcox.)

図6 17Sクラッド材の拡散層とその説明<sup>7)</sup>

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440MPa (43kg/mm<sup>2</sup>)、耐力270MPa (28kg/mm<sup>2</sup>)を有するジュラルミンと同様な合金17S (Al-4.0%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn)を商品化した。Alcoaは海軍の建造する飛行船Shenandoah号のための17S合金圧延材を供給する義務を負った。1922年末には、高強度合金板、年間25,000トンの生産が可能となり、17Sが主役となった<sup>26)</sup>。1923年秋にAlcoaの祝賀行事としてShenandoah号はNew Kensington工場の上空を飛行した<sup>27)</sup>。しかし、1925年、この飛行船は嵐の中で3つに割れて墜落し、14名が死亡するという悲劇が生じた<sup>27)</sup>。この事故の情報を受けて、Alcoaは飛行船の事故は金属が原因で起こしたかどうか確認するためにすぐに事故現場に向かい、残骸を確認して破壊点がすべて綺麗で腐食がないことを確かめた。これに対し、標準局やMIT教授から粒界腐食の嫌疑がかけられたため、Alcoaの試験部は同業他社に先じた高性能の試験装置を開発しその嫌疑を晴らすこととなった<sup>26), 27)</sup>。さらに耐食性向上のため、1928年、AlcoaのAluminum Research LaboratoriesのEdgar H. Dix, Jr.により17S板材に純アルミニウムを板厚の2.2~10%表面に貼り付けたクラッド材が開発され、Alcladと名付けた<sup>7), 31)</sup>。図6はDixらの開発したAlclad材の断面写真である<sup>7)</sup>。皮材の純アルミニウムと芯材の間に拡散層が形成されていることがわかる。船などさらに厳しい環境下で使用するためには、さらに適切な塗装を施した。

### 2.3.4 Alcoa, 超ジュラルミン14S発明

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<sup>26)</sup>。研究者の方でもジュラルミンの強度をさらに向上させたいという要求は当然起きてくる。その最初は、1925年のAlcoaのArcherとJeffriesの研究である<sup>32)</sup>。彼らは、Siを0.5%以上添加する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ている。西村教授によれば超ジュラルミン（スーパー・ジュラルミン）という名称は1927年、アメリカ機械学会（ASME）のClevelandの講演会で、Jeffriesが引張強さ370~430MPa（38~44kg/mm<sup>2</sup>）の強力なアルミニウム合金ができ、これを超ジュラルミンという名称で発表したのが最初とされている<sup>33)</sup>。Alcoaは1928年、14S（Al-4.4%Cu-0.4%Mg-0.9%Si-0.8%Mn）を開発した。焼入れ焼戻し（T6調質）で引張強さ480MPa（49kg/mm<sup>2</sup>）、耐力410MPa（42kg/mm<sup>2</sup>）が得られたが、伸びが13%と低いので、板材としてよりも鍛造品で多く用いられた<sup>31),34)</sup>。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ていた<sup>15)</sup>。

### 2.3.5 Alcoa, 超ジュラルミン24S発明

14Sに対し、24S（Al-4.5%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn）がAlcoaによって1931年開発された。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人工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超える強度に達する特徴がある。これを24S型超ジュラルミンと称した<sup>15)</sup>。現在では超ジュラルミンという用語と24Sを指すことが多い。

17Sや14Sから24Sへの生産は、マグネシウムを1%増加させたただけだが、製造がより困難になる。この合金を製造するには、溶解、鑄造、圧延技術の進歩がかかせなかったとJ. A. Nock, Jr.は述べている<sup>35)</sup>。Dixもまた板材の製造は非常に困難であったが、第二次世界大戦中に高速で圧延できるようになったと述べている<sup>36)</sup>。押出性も非常に悪かったが、同じく第二次世界大戦前の生産設備を10倍にして製造した。

24S-T3は、代表値で引張強さ480MPa（49kg/mm<sup>2</sup>）、耐力340MPa（35kg/mm<sup>2</sup>）で、17S-T4は引張強さ430MPa（44kg/mm<sup>2</sup>）、耐力270MPa（28kg/mm<sup>2</sup>）で、17Sに比べ耐力が20%高い。T3調質では圧延材や押出材を焼入れ後冷間加工を行うか、あるいは矯正や残留応力を最小限にするために1.5~3%の引張加工をするが、このことで強度が向上する<sup>31)</sup>。この合金は強度が高いためすぐに17S-T4に取って代わった<sup>37)</sup>。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（図7）である<sup>31)</sup>。

DC-3はDC-2に比して定員を5割増としながら、その運航経費はわずか3%ほどの増に過ぎなかった。それ以前のアメリカの航空旅客輸送は、旅客運賃収入だけでは必要なコストを賄えず、連邦政府の郵便輸送補助金を受けることで何とか成り立っていた。ところがDC-3は、その収容力によって、

自らの運賃収入だけでコストを賄うことができた。郵便補助金に頼る必要のない「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合金開発によるところが大きい。連合軍欧州総司令官であり、のちにアメリカ大統領となったD. D. Eisenhowerは、第二次世界大戦の連合軍勝利に著しく寄与したのは「ダコタ（DC-3の軍用輸送機バージョン）とジープとバズーカ砲である」と述べている。

## 2.4 ドイツ

### 2.4.1 Dürener Metallwerke A. G.

ドイツのDürener Metallwerke A. G.の主任技術者であったK. L. Meissnerも1930年、イギリス金属学会で講演発表し、論文名“The Effect of Artificial Ageing upon the Resistance of Super-Duralumin to Corrosion by Sea-Water”, “The Artificial Ageing of Duralumin and Super-Duralmin”としてイギリス金属学会誌に投稿している<sup>38),39)</sup>。論文でSuper-Duraluminが出てくるのはこれが最初である<sup>33),40)</sup>。Meissnerの超ジュラルミン（Al-4%Cu-0.5%Mg-0.8%Si-0.5%Mn）は、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490MPa近くなる。MeissnerはCuAl<sub>2</sub>とMg<sub>2</sub>Siの析出を組み合わせるとよく時効硬化すると考えてこのような成分を選んだのではないかと考えられる。こうした基礎研究をもとに、Dürener Metallwerke A. G.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<sup>41),42)</sup>。西村教授は、もし常温時効をする合金を目標にしたなら、もっと違った方向に進んだかもしれないと述べている<sup>43)</sup>。

### 2.4.2 Sander合金

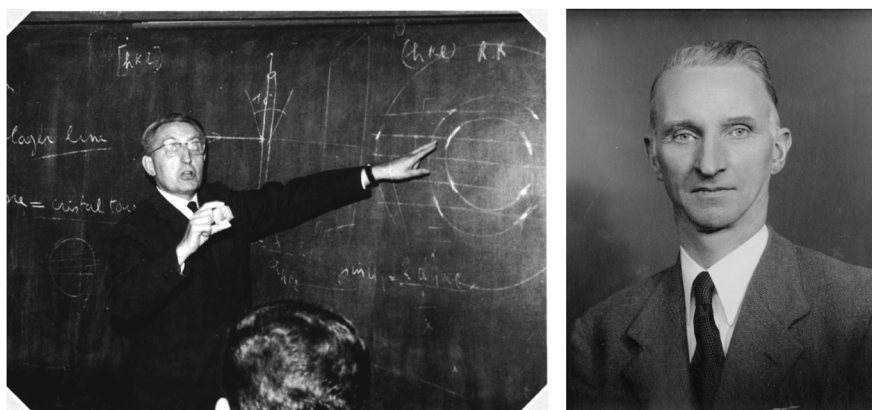
ドイツのエッセンにあるTh. Goldschmidt A. G.の金属研究所のW. Sanderは1923年、1924年Meissnerと連名でAl-Mg-Si-Zn系合金の状態図と機械的性質を発表している<sup>44),45)</sup>。Al-Zn-Mg系の状態図はすでに1913年Egerによって発表されていたが<sup>46),47)</sup>、SanderとMeissnerは、この三元系状態図を再検討し、Al-MgZn<sub>2</sub>が擬二元系をつくり、しかも溶解度が温度とともに減少し、475°Cでの最大固溶度28%から室温の4~5%まで変化することがわかった。そこでMgZn<sub>2</sub>を4~10%含むアルミニウム合金をつくって常温時効性を調べた。それらの合金の中のAl-8%Zn-1.5%Mg-0.2%Si合金の常温時効特性を表3に示す<sup>45),48)</sup>。この合金はその後、Mnが添加され人工時効によってさらに強力なものが得られることがわかり、Constructal 8（Al-7%Zn-2.5%Mg-1%Mn-0.2%Si）が開発



図7 AlcoaのAlclad 24S-T3を胴体のスキンに用いたDC-3  
(<http://www.boeing.com/history/products/dc-3.page>)

表3 Al-8%Zn-1.5%Mg-0.2%Si合金の焼入れ温度と室温時効特性<sup>45),48)</sup>

焼入れ温度 (°C)	焼入れ直後		5日間時効	
	引張強さ (MPa)	伸び (%)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
150	234	4.2	234	4.2
300	237	15.2	419	12.3
450	216	18.1	413	13.4
520	241	20.5	424	15.1



A. Guinier

G. Preston

図8 Guinier教授の講義風景(左)と退職前のPreston教授(右)(École PolytechniqueのO. Hardouin Duparc博士のご好意により転載)<sup>57)</sup>

された<sup>15)</sup>。その引張性質は、引張強さ590MPa (60kg/mm<sup>2</sup>)、伸び9~10%である<sup>48), 49)</sup>。

西村教授もまた、「昭和2年(1927年)に、西原清廉氏の卒業論文の実験として、MgZn<sub>2</sub>のアルミニウムに於ける固溶度を調べるとともに、時効硬化を調べて貰ったが、焼入した試料にブリネル硬度計で窪みを造ると甚だしいときは直に、或いは時間が経てから、その周辺に割れ目が生じて、所謂時期割れの現象を認め、この合金は使用し得ないという結論になった。Constructal 8も同様の現象のためだったのであろう。使用されないで終わった。」と記している<sup>48)</sup>。

### 3. GPゾーンの発見

1930年代になるとX線回折を用いた研究が進展してきた<sup>14)</sup>。1935年G. WassermannとJ. Weertsにより200°C、30分加熱したAl-Cu合金で平衡相のCuAl<sub>2</sub>と違う斑点を見出した<sup>50)</sup>。これは結晶構造から組成としてはCuAl<sub>2</sub>であるが、さらに300°Cの高温に加熱すると平衡相に変化するので、平衡相析出の途中の中間的な準安定相であると考えた。その翌年、W. L. FinkとD. W. SmithはDebye-Scherrer写真において中間相の干渉線を認め、平衡相CuAl<sub>2</sub>のθ相に対し、この新相をθ'と名づけた<sup>51)</sup>。1938年、NPLのG. D. Prestonは200°Cで現れる中間相の結晶構造を研究し、母相の{001}面上で整合性を有するため、この中間相は母相の{001}面に平行な平板状の外形をとることを明らかにした<sup>52)</sup>。

1938年、Parisの高等師範学校(École Normale Supérieure)

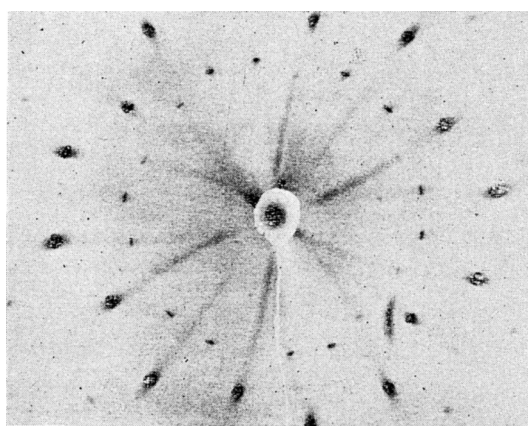


図9 Al-4%Cu合金のX線回折によるラウエ斑点とGPゾーンの存在を示す線状模様(Preston, 1938)<sup>54)</sup>

のA. Guinier<sup>\*2</sup>とイギリスのNPLのG. D. Preston<sup>\*3</sup>(図8)はそれぞれ別個に、時効初期のAl-Cu合金単結晶に単色X線を照射することで、今日2人の名前の頭文字をとってGPゾーン(Guinier-Preston Zone)と呼ばれている溶質原子の集合体を発見した<sup>53)~57)</sup>。図9に示すようにX線照射でラウエ斑点に異常な線状模様が出現し<sup>54)</sup>、この線状模様は母相の{001}面上に平面状にCu原子の偏析が生じたことによるためと同じ結論に達し、これまで曖昧であった時効初期の過飽和固溶体で生じる変化が明らかとなった。その後Guinier等は、Al-

\*2 A. J. Guinier (1911-2000) は1911年フランス、Nancyで生まれた。彼の父、P. Guinierもフランスではエコロジーの先駆者として知られている。A. J. Guinierは1934年、École Normale Supérieure (ENS, 高等師範学校)を卒業した後、1935年ENSの物理研究所に移り、結晶学者のC. Mauguin教授の指導を受けて学位を取得し、Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM, フランス国立工芸院)に職を得た。1944年にはCNAMにResearch Laboratoryを立ち上げ、1949年にはParis大学(Sorbonne)の教授となり、大学では基礎物理を教え、CNAMではX線と金属の構造の研究を行った。その後、OrsayにUniversity Scientific Centreを立ち上げ、これがCentre National de la Recherche Scientifique (CNRS)となった。その後、彼はParis-Sud Universityの教授となり、フランス科学アカデミー会員であり、著名な科学者として知られている。X線小角散乱法を用いて固体の構造解析を行い、その最初の業績がGPゾーンの発見である<sup>68)</sup>。

\*3 G. D. Preston (1896-1972) は1896年に生まれ、3歳の時に彼の父Thomas Preston (1860-1900)は亡くなった。父もまた著名な物理学者でThe Royal Society of Londonのフェローをしていた。G. D. Prestonはケンブリッジ大学で自然哲学を学んだ後、1921年、NPLのRosenhainのもとで研究を行った。PrestonはRosenhainの指示に従いX線回折を金属の結晶構造解析に適用することを始めた。その一方で、PrestonはGayler女史とアルミニウム合金の時効析出の研究を始めた。その結果がGPゾーンの発見に繋がった。彼はその後、1940年NPLに最初の透過型電子顕微鏡を導入した。1943年にはスコットランドにあるDundee大学に移り、物理学部長に就任し、1944年、The Royal Society of Edinburghのフェローになった。詳細はO. H. Duparc博士の“The Preston of the Guinier-Preston Zone. Guinier”を参照されたい<sup>57)</sup>。Duparc博士はGuinierに比べてPrestonがその偉大な業績にもかかわらず無視されて、人名辞典などにその名前が残されていないことを残念に思い、Metall. Mater. Trans.へ上記原稿の執筆となったことを書いている<sup>57)</sup>。

Cu合金で25~300°Cまでの時効処理を行い、X線の変化と硬さの関係を調べ、初期の時効変化はGPゾーンの形成と、高温の弱い硬化は中間相の析出と関連があることを明らかにした<sup>58)</sup>。またGPゾーンのサイズを求め、20°C時効では径50Å以下、100°C時効では150~200Å、厚みは20~100°Cで4Åとしている<sup>58)</sup>。

#### 4. 復元現象

常温時効した試料を高温時効すると少し軟化してから再び硬化する現象は、初めイギリスでGayler女史がAl-Cu合金で発見し発表した<sup>59)</sup>。その後忘れられていた<sup>59)</sup>。当初その解釈は明確ではなかったが、その後、焼入れ状態に戻ると考えられた。Prestonは線状模様が200°C、10分の熱処理で消失することから、Cu原子の集合体(GPゾーン)が熱処理で溶解すると結論付けている<sup>15), 52)</sup>。この現象は、独語ではRückbildung、英語ではreversion、日本語では復元と訳されている<sup>60)</sup>。

西村教授は、Alcoaの24Sが実用化されてくると、「ジュラルミンははじめAl-CuAl<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>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<sup>61)</sup>。このS相の組成比は、CuAlとMg<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>を結ぶ線上の化合物(7CuAl, 2Mg<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>)が最も近い組織と考えAl<sub>13</sub>Cu<sub>7</sub>Mg<sub>8</sub>とした<sup>62), 63)</sup>。その後、イギリスのRaynorらは西村教授の提案したS化合物をCuAl<sub>2</sub>とMgを結ぶ直線上の化合物になるとしてAl<sub>2</sub>CuMgとした<sup>61)</sup>。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<sup>15), 64)</sup>。

#### 5. おわりに

ドイツでジュラルミンが開発され、それと同じものをまず製造するところから高強度材の研究が始まった。当然、さらなる高強度材の開発が要求され、各国の研究者や技術者は開発に取り組んだ。まずは状態図の作成から始まり、固溶度の高い合金を求めて合金探索が行われた。一方で、強度を決めている化合物は何か、Al<sub>2</sub>Cu, Mg<sub>2</sub>Si, S相なのか、あるいはそれらの中間相か? 室温で硬くなるのはなぜか? 当初、ジュラルミンが硬くなる理由として、ジュラルミンには不純物のケイ素が多いので、Al<sub>2</sub>CuとMg<sub>2</sub>Siと考えた。その結果Mg<sub>2</sub>Siを増やせば硬くなるであろうと考え、その延長上で14Sが開発された。結果論かもしれないが、西村教授の言うように最初から常温時効に寄与するS相を増やすことを考えていれば、24Sの方に向かっていくように思われる。ジュラルミンの発明から超ジュラルミンの発明まで約20年もの期間があるが、この壁は製造技術からくるものなのか? あるいは考え方に起因したものであるのか? そのどちらにも起因しているのか? この問題はわれわれの今後の材料開発にとっても重要と思われる。

#### 参考文献

1) <http://www.npl.co.uk/people/walter-rosenhain>

- 2) [https://en.wikipedia.org/wiki/Walter\\_Rosenhain](https://en.wikipedia.org/wiki/Walter_Rosenhain), <http://www.encyclopedia.com/doc/1G2-2830903737.html>
- 3) W. Rosenhain: Metallurgy, An Introduction to the Study of Physical Metallurgy, D. Van Nostrand Co., (1914). Forgotten Books より原本(第一版, 1914)を複写した本が販売されている。原本は第三版(1935)まで出版されている。
- 4) W. Rosenhain, S. L. Archbutt and D. Hanson: Eleventh Report to the Alloys Research Committee on Some Alloys of Aluminium (Light Alloys), Inst. Mech. Eng. August, (1921).
- 5) W. Rosenhain and S. L. Archbutt: J. Inst. Met., **11** (1911), 236-258.
- 6) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(其三), 軽金属時代, No. 174 (1949), 2.
- 7) R. S. Archer: The Aluminum Industry Vol. 2, Aluminum Products and Their Fabrication, by J. D. Edwards, F. C. Frary and Z. Jeffries, McGraw-Hill Book Company, (1930), 60-272.
- 8) W. Rosenhain, S. L. Archbutt and S. A. E. Wells: J. Inst. Met., **29** (1923), 191-209.
- 9) D. Hansen and M. L. V. Gayler: J. Inst. Met., **26** (1921), 321-359.
- 10) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(其七), 軽金属時代, No. 178 (1949), 27.
- 11) M. L. V. Gayler: J. Inst. Met., **28** (1922), 213-252.
- 12) M. L. V. Gayler: J. Inst. Met., **29** (1923), 507-528.
- 13) Z. Vogel: Z. Anorg. Allg. Chem., **107** (1919), 265-307.
- 14) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(其11), 軽金属時代, No. 182 (1949), 14.
- 15) 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.
- 16) A. Zeerleder: The Technology of Aluminium and Its Light Alloys, Nordemann Publishing Company, (1936), 19-40, The Technology of Light Metals, Elsevier Publishing Company, (1949), 15-43.
- 17) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(第23回), 軽金属時代, No. 194 (1950), 17.
- 18) O. H. Duparc: Z. Metallk., **96** (2005), 398-404.
- 19) P. D. Merica, R. G. Watenberg and J. R. Freeman: Trans. AIME, **64** (1921), 3.
- 20) P. D. Merica, R. G. Watenberg and H. Scott: Trans. AIME, **64** (1921), 41.
- 21) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(其三), 軽金属時代, No. 174 (1949), 2.
- 22) W. Fraenkel and R. Seng: Z. Metallk., **12** (1920), 225.
- 23) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(第29回), 軽金属時代, No. 200 (1951), 10.
- 24) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(其五), 軽金属時代, No. 176 (1949), 2.
- 25) G. Gürtler: 50 Jahre Aushärtung, Aluminium, **32** (1956), 575, 時効硬化現象の研究(時効現象研究同好会誌, 東京工業大学), 軽金属資料, No. 291 (1957), 5.
- 26) 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.
- 27) M. B. W. Graham and B. H. Pruitt: R&D for Industry, A Century of Technical Innovation at Alcoa, Cambridge, (1990).
- 28) W. L. Fink, F. Keller, W. E. Sicha, J. A. Nock, Jr. and E. D. Dix, Jr.: Physical Metallurgy of Aluminum Alloys, ASM, (1949).
- 29) 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).
- 30) Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, edited by J. E. Hatch, ASM International, (1984).
- 31) 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.
- 32) R. S. Archer and Z. Jeffries: AIME, **71** (1925), 828.
- 33) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(第20回), 軽金属時代, No. 191 (1950), 2.
- 34) W. A. Anderson: Precipitation From Solid Solution, ASM, (1959), 150.
- 35) J. A. Nock, Jr.: Physical Metallurgy of Aluminum Alloys, ASM, (1949), 167.



- 36) E. H. Dix, Jr.: *Metal Progress*, (1950), 484.
- 37) T. W. Bossert: *Metal Progress*, Jan. (1937), 42.
- 38) K. L. Meissner: *J. Inst. Met.*, **35** (1931), 187.
- 39) K. L. Meissner: *J. Inst. Met.*, **35** (1931), 207.
- 40) 西村秀雄: アルミニウム及其合金, 共立社, (1941), 231.
- 41) 田邊友次郎: 各國超デュラルミンの現況, 住友金属工業・研究報告, **2-10** (1937), 1021-1040.
- 42) 田邊友次郎: 現代の工業用軽合金に就て(II), 日本金属学会誌, **1** (1937), 107.
- 43) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(第20回), 軽金属時代, No. 191 (1950), 2.
- 44) W. Sander and K. L. Meissner: *Z. Metallk.*, **15** (1923), 180-183.
- 45) W. Sander and K. L. Meissner: *Z. Metallk.*, **16** (1924), 12-17.
- 46) G. Eger Inten.: *Int. Z. Metallg.*, **4** (1913), 29.
- 47) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(其14), 軽金属時代, No. 185 (1949), 9.
- 48) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(其15), 同上, No. 186 (1950), 2.
- 49) W. Sander: *Z. Metallk.*, **19** (1927), 21, *J. Inst. Met.*, **37** (1927), 445.
- 50) G. Wassermann and J. Weert: *Metallwirt.*, **14** (1935), 605.
- 51) W. L. Fink and D. W. Smith: *AIME, Met. Div.*, 122 (1936), 284.
- 52) G. D. Preston: *Philos. Mag.*, **26** (1938), 855-871.
- 53) A. Guinier: *Comptes Rendus*, 206 (1938), 1641.
- 54) G. D. Preston: *Proc. R. Soc. Lond. A*, **167** (1938), 526-538.
- 55) A. Guinier: *Nature*, **142** (1938), 569-570.
- 56) G. D. Preston: *Nature*, **142** (1938), 570.
- 57) O. H. Duparc: *Metall. Mater. Trans.*, **41A** (2010), 1873.
- 58) J. Calvet, P. Jacquet and A. Guinier: *J. Inst. Met.*, **6** (1939), 177.
- 59) M. L. V. Gaylor: *J. Inst. Met.*, **28** (1922), 213.
- 60) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(第33回), 軽金属時代, No. 204 (1951), 2.
- 61) 西村秀雄: 続・軽合金史(第六回), 軽金属時代, No. 227 (1953), 22.
- 62) 西村秀雄: Alを主成分とせるAl-Cu-Mg系合金の状態図に就て, 日本金属学会誌, **1** (1937), 8.
- 63) 西村秀雄: Alを主成分とせるAl-Cu-Mg系合金の時効硬化に就て, 日本金属学会誌, **1** (1937), 59.
- 64) 村上陽太郎: アルミニウム合金の時効析出にまつわる歴史と進歩, 第31回軽金属セミナー「アルミニウム合金の時効析出—基礎から応用まで—」, 軽金属学会, (2008).
- 65) <http://www.asmcleveland.com/zay-jeffries>, <http://www.encyclopedia.com/doc/1G2-2830902180.html>
- 66) 木村 尚: ジェフリース博士の志を忘れまい, 日本金属学会誌, **25** (1986), 782.
- 67) Z. Jeffries: *The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy*, ed. by C. S. Smith, Gordon and Breach Science Publishers, (1963), 109.
- 68) M. Lambert: *Acta Crystallogr. A*, **57** (2001), 1-3. <http://www.rigaku.com/downloads/journal/Vol16.1.1999/guinier.pdf>, [http://www.iucr.org/\\_data/assets/pdf\\_file/0004/769/guinier.pdf](http://www.iucr.org/_data/assets/pdf_file/0004/769/guinier.pdf)