

国友藤兵衛製作の反射鏡の耐食性について

富田良雄¹・富井洋一²・鈴木一義³・須崎孝一⁴

¹京都大学理学研究科宇宙物理学教室 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

²元京都大学エネルギー科学研究科 〒606-8153 京都市左京区一乗寺谷田町1 ヴィパール北白川306号

³国立科学博物館産業技術史資料情報センター 〒305-0005 茨城県つくば市天久保4-1-1

⁴三菱伸銅三宝製作所開発部 〒590-0906 大阪府堺市三宝町8丁374

On the High Corrosion Resistivity of Metallic Mirror made by Kunitmo Tobei

Yoshio TOMITA^{1*}, Yoichi TOMII², Kazuyoshi SUZUKI³ and Kouichi SUZAKI⁴

¹Department of Astronomy, Kyoto University, Kitashirakawa Oiwakecho, Kyoto 606-8502, Japan

²Ex-professor of Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Ichijouji Tanida-cho 1, Vivre Kitashirakawa 306, Kyoto 606-8153, Japan

³Center of the History of Japanese Industrial Technology, National Museum of Nature and Science, 4-1-1 Amakubo, Tsukuba, Ibaraki 305-0005, Japan

⁴Developmental Research Division, Mitsubishi-Shindoh Co. Ltd, Sanbow-cho, Sakai, Osaka 590-0906, Japan

*e-mail: tomita@kustastro.kyoto-u.ac.jp

Abstract Metallic mirrors of the first domestic reflecting telescopes in Japan made by gunsmith Kunitomo Tobei in the 1830's keep their high reflectivity, and at present we can use these telescopes for astronomical observations. We had made some Cu-Sn experimental alloy samples, one of which has same composition and same structure as Kunitomo's mirror. After 10 years leaving these samples in room atmosphere, we discovered that δ phase of Cu-Sn intermetallic compound plays an important part for the high corrosion resistivity of Kunitomo's mirror.

Key words: reflecting telescope, metallic mirror, high corrosion resistivity

1. はじめに

我々は近江の鉄砲鍛冶国友藤兵衛が1830年代に製作したグレゴリー式反射望遠鏡の青銅鏡が、製作後200年近く経過しても曇ることなく高い反射率を示していることに着目し、現物の金属鏡（上田市立博物館蔵）の金属組織観察と組成分析をおこなった¹⁾。その結果彼が製作した青銅鏡は重量パーセント比Cu67wt%Sn33wt%からなる高Sn青銅合金であることが判った。合金状態図と組織観察からその驚くべき耐食性の原因としてCu-Sn金属間化合物の δ 相、 ϵ 相の存在を指摘した。図1にCu-Sn合金系の状態図を示す²⁾。この図において縦に細長い領域を占める δ 、 ϵ 、 η 相は原子比率が一定の金属間化合物である。金属間化合物は強い結合力によりそれ自体としても強い耐食性をも

つ。

その後この高い耐食性をしめす金属鏡のなぞを解明するために、Snの重量比を5wt%から40wt%まで5wt%ごとに増やした8種のCu-Sn合金と、国友藤兵衛の反射鏡と同様の組織を持つCu67wt%Sn33wt%還元合金試料、ほかにニュートンが発明した反射望遠鏡の金属鏡合金Cu67wt%Sn22wt%As11wt%を2002年に製作した。これらの試作合金は全て純2元系または純3元系の金型鑄造材である。なおニュートン鏡の合金組成についてはニュートンの論文³⁾によった。ただしニュートンがごく微量添加したとされるAgについては今回は加えなかった。以後、Cu-Sn合金の場合、Cuの重量パーセントの数字を省略して表示する。たとえばCu67wt%Sn33wt%をCu33Snと略記する。Cu25SnはW.ハーシェルの40フィー

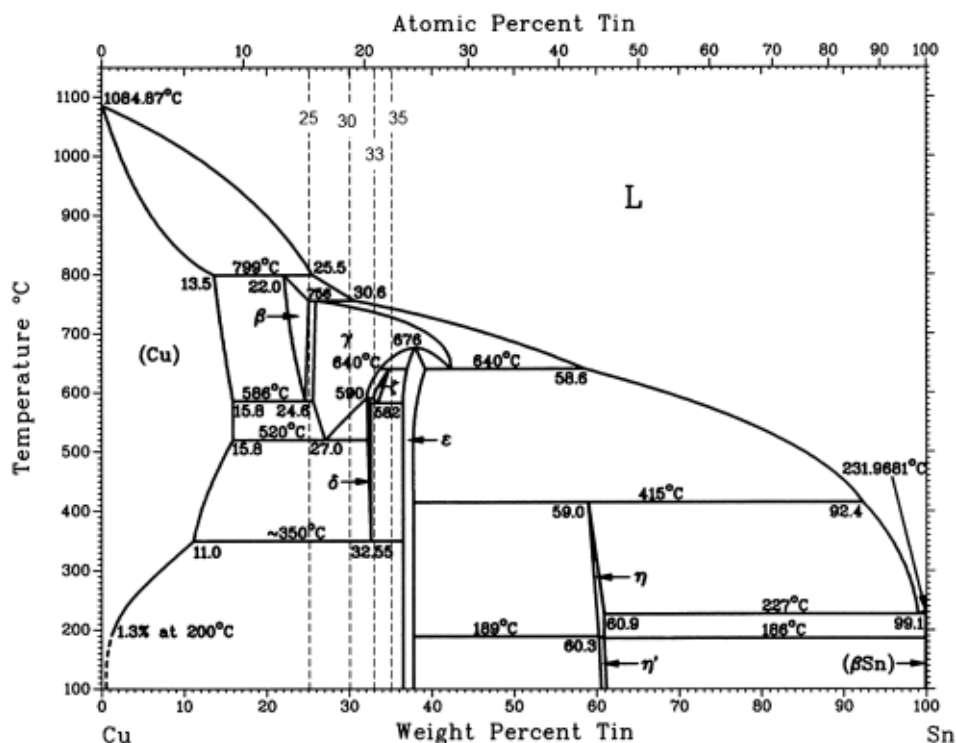


図1. Cu-Sn合金状態図. 縦の破線は左からCu25Sn, Cu30Sn, Cu33Sn, Cu35Snの位置を示す.

ト望遠鏡の金属鏡と同じ組成であり, Cu30Snはロス卿の大望遠鏡の主鏡と同じ組成でロス合金と呼ばれた⁴⁾. さらにAu, Pt, Cu, Sn, Feなどの純金属試料 (99.9~99.99%) を用意した.

我々はこれらの試料を用いて電気化学的実験を行い, 国友藤兵衛の反射鏡はほかのCu-Sn合金にくらべて浸漬電位が非常に高いことを発見した⁵⁾. 浸漬電位が高いとそれに接触するより電位が低い鏡筒などの材料である黄銅が腐食して, 電位の高い金属鏡が保護される. その結果から国友の鏡合金のより詳細な金属材料学的分析がのぞまれることとなった.

合金試料製作から10年余りが経過し, 今回国友鏡の復元合金を含む試料の分光反射率の経年変化測定, および詳細な材料分析を行ったので, その結果について報告する.

2. 分光反射率の経年変化測定

我々は23種類の試料それぞれについて10mm四方, 厚さ2mmにカットしたものを2片ずつ用意して表面を研磨し, 写真のようなアクリルケース

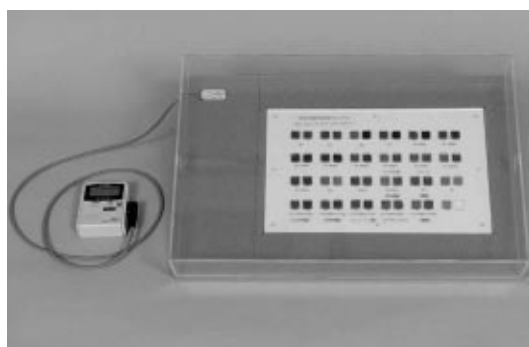


図2. 23種の金属試料を並べた耐環境試験用の収納ケースと温湿度データロガー. 右下隅には分光測定用比較試料のAl真空蒸着ガラス鏡が1片置いてある.

を製作してならべた. ケースの両側面に通気口をあけ空気が自然流通するようになっており, おかれた環境を反映させている. ケースの左上隅にあるのは温度・湿度のセンサーである. これらの試料は筆者 (富田) の研究室に2003年末から放置された. なおこの研究室は普通のオフィス環境で, 実験室等ではない.

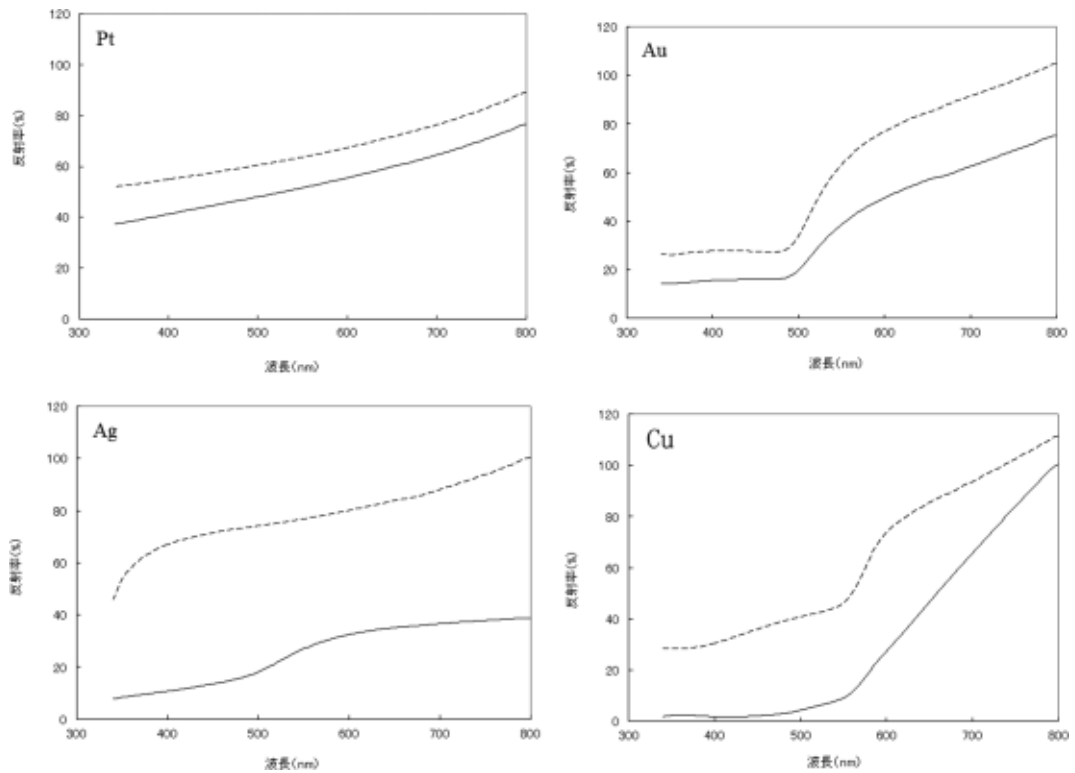


図3. 純金属Pt, Au, Ag, Cuの分光反射率. 実線は10年経過後の表面, 破線は新しい研磨面を示す.

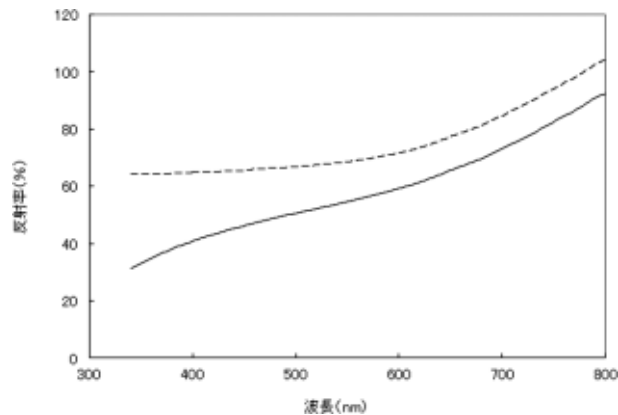


図4. 国友鏡に対応する復元合金Cu₃₃Snの分光反射率

放置実験を開始してからちょうど10年目の2014年を待って、左側の試料片をすべて研磨しなおして新しい金属面をだし、放置した古い面をもつ右側の試料片ともども分光光度計を用いて340nmから800nmまでの波長範囲における反射率を測定した。測定に使用したのは分光光度計U-4100（日立製）である。この分光光度計では絶

対反射率の測定ができないので、ケースの右下に置かれているSiO₂コーティングが施されたAl真空蒸着ガラス鏡を比較試料としてBaseline測定に用いた。測定結果は個々の試料の反射率を比較試料の対応する波長の反射率で割り算して得られる数値をパーセントを用いて表される。Alの分光反射率は、700–900nmの波長域でやや低下する性

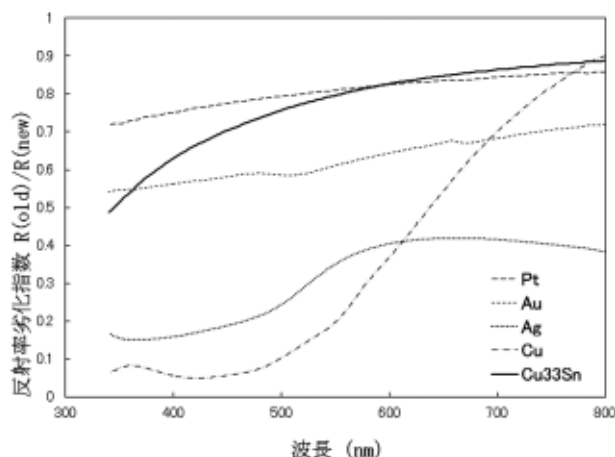


図5. 純金属試料と国友鏡復元合金の分光反射率劣化指数. 太線が国友鏡合金.

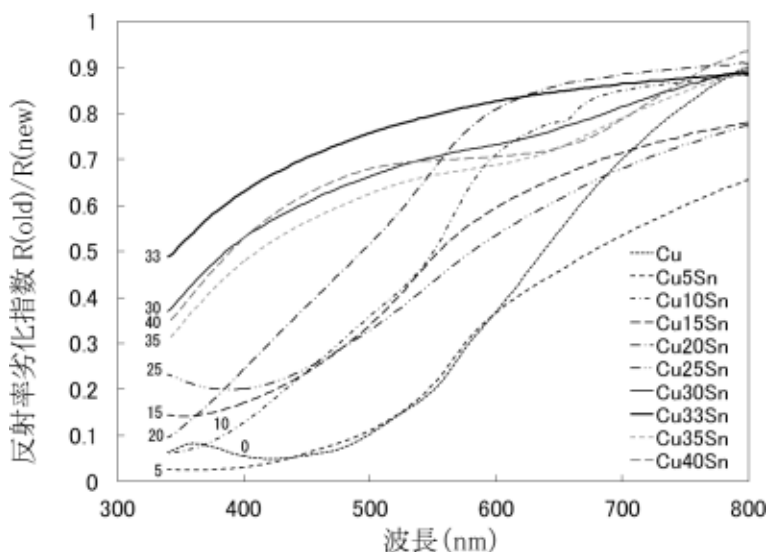


図6. Cu-Sn系合金の分光反射率劣化指数. 各曲線の左にSn比率の数字を添えた. 太線が国友鏡合金.

質があり、得られた試料の分光反射率はこの波長域で相対的にやや高めにでる。

まず基本となる純金属Pt, Au, Ag, Cuの分光反射率の経年変化をみてみよう(図3). グラフの破線は測定直前に再研磨した試料面のデータ, 実線は10年間放置した面のデータである. PtとAuは反射率が測定波長域全体として低くなる傾向があるが, 分光反射特性曲線の形はあまり変化しない. 一方AgとCuはその特性まで変化していることがわかる. Agは大気中の硫黄成分と反応して硫化銀となり黒化することが知られており, 今回の室内放置でもその影響がでている. Cuは赤銅

色からくすんだ赤味のまざった色に変化している. しかし室内放置実験であったので水の影響がほとんどなくいわゆる緑青は発生していない.

対する国友鏡の復元合金Cu33Snは図4に示すように近紫外域で反射特性がややおちるが, 可視域ではPtと同じくらの良い光学特性をもっていることがわかる. 以上の結果をよりわかりやすく示すために, 各試料毎に10年放置面のデータ(実線)を新しい面のデータ(破線)で割り算した反射率劣化指数のグラフを図5, 図6に示す. この指数が1の場合には経年変化が全くなかったことを示す. かつ反射率劣化指数を用いることにより

比較試料の影響を相殺することができる。

図5よりCu33Snは赤の波長域では白金を上回る成績である。白金は化学的活性度が低く酸化しにくい材料として使われるものであるから、0.8という劣化指数は空気中の浮遊物質の付着による

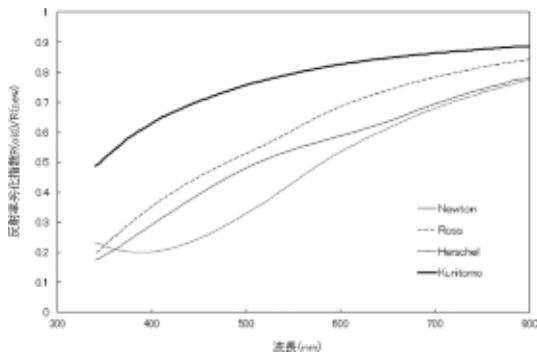


図7. ニュートン、ハーシェル、ロス、国友の反射鏡復元試料の反射率劣化指数

汚れが原因しているものと思われる。また図6にしめすCu-Sn系合金の劣化指数をみると、やはりCu33Snが一番すぐれているのが見て取れる。ただし今回の測定では、純Sn試料については再研磨が難しく分光反射率測定ができなかった。

またこれらの合金試料製作の際に同時に製作したニュートンの反射望遠鏡の復元合金Cu22Sn11Asについても同様に分光反射率を測定した。図7にニュートンの反射鏡の復元合金、ハーシェルの反射鏡の復元合金Cu25Sn、ロス卿の反射鏡の復元合金Cu30Sn、国友鏡の復元合金の反射率劣化指数の比較を示した。ニュートンの反射鏡は青色波長域において反射率が大きく劣化することが判る。この図においても国友鏡の優れていることが示される。

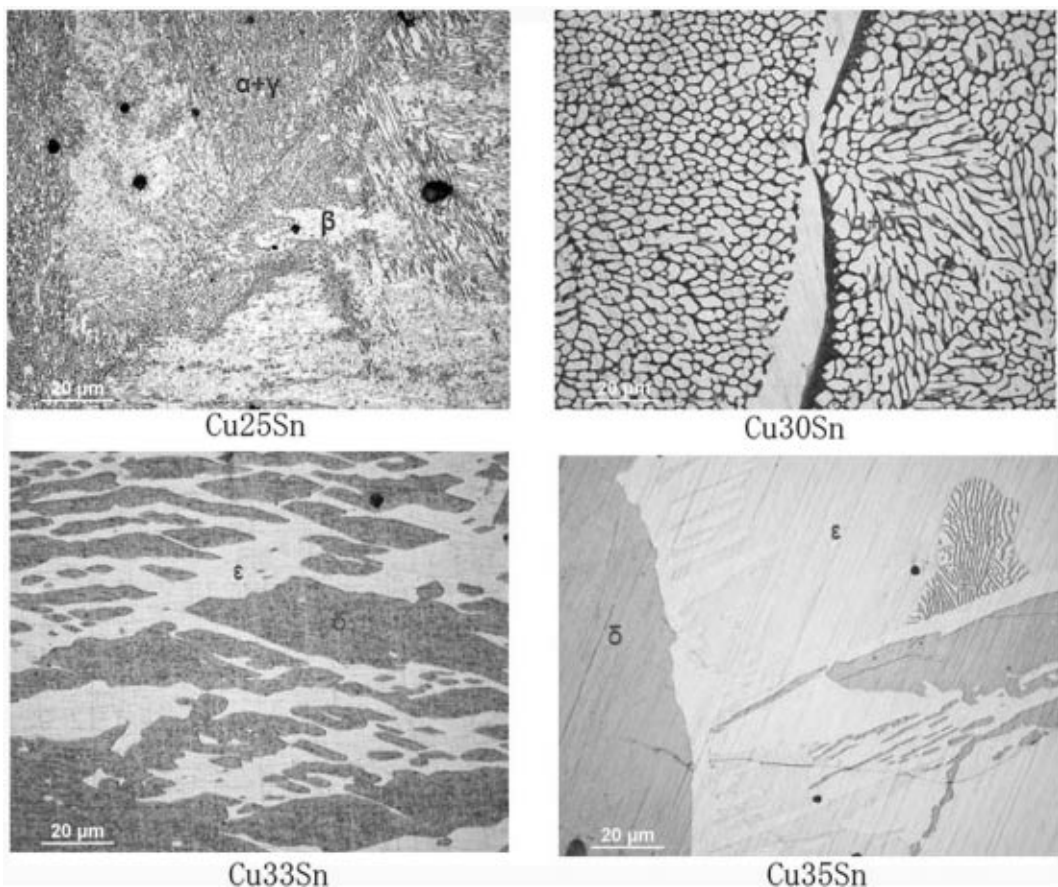


図8. Cu25Sn, Cu30Sn, Cu33Sn (国友鏡相当), Cu35Sn合金のSEMによる725倍金属組織写真。

表1. 半定量分析および面積率測定結果

合金名	測定位置	Cu (wt%)	Sn (wt%)	σ (wt%)	相	面積率 (%)
Cu25Sn	1	75.1	24.9	0.13	β	—
	2	82.1	17.9	0.71	α	—
	3	73.9	26.1	1.03	γ	—
Cu30Sn	1	75.9	24.1	0.28	$\alpha + \delta$	—
	2	69.2	30.8	0.06	γ	> 80
Cu33Sn	1	63.4	36.6	0.1	ε	24.7
	2	67.9	32.1	0.07	δ	75.3
Cu35Sn	1	67.5	32.5	0.09	δ	29.3
	2	63.4	36.6	0.08	ε	70.7

3. 金属組織の定量分析

前節の結果が示すように、国友鏡合金は反射率の劣化が発生しにくいという性質が確認された。さらに金属間化合物が金属鏡としての優れた性質を発現しているとの推測¹⁾を裏付けるために、詳細な金属学的な実験を行った。なおこれらの実験は三菱伸銅三宝製作所開発部が担当した。用いた合金試料はCu25Sn, Cu30Sn, Cu33Sn, Cu35Snの4種類である。これらの試料を樹脂で固定した後バフ研磨を行い、その表面に対してFeCl₃ (2g) + HCl (34wt%, 10ml) + H₂O (50ml) 溶液を用いエッチング処理を施した。その後で走査型電子顕微鏡JXA-8200 (日本電子製)を用いた観察と写真撮影を行った(図8)。とりわけ注目するCu33SnとCu35Snの2試料については、画像に画像解析ソフトWinROOFを適用して2値化し各合金相の面積率を測定した。

また面分析をおこない各相の元素組成を決定した。特定の部位で各3回測定し、Cu, Snの合計を100wt%に換算した結果を表1に示す。 σ は測定の標準偏差である。Cu33SnとCu35Snについては上記面積率も第7欄に示している。

4. 議論

金属鏡素材の大切な特性として(1)高い反射率を持ち、かつ波長によらず一定であること。つまり入射光のスペクトルを変化させることなくそのまま反射すること(光学特性)。これは可視光では銀白色の鏡に相当する。(2)精密研磨ができる適

度な硬さと脆さをもつこと(機械的特性)。(3)腐食等により反射率が劣化しにくいこと(化学的特性)があげられる。我々の今回の論文は金属鏡素材の(1)と(3)の特性について研究を特に深めたものである。

国友藤兵衛が製作した反射望遠鏡のうち現存する4台について実見したところでは、いずれも観測可能なほどには十分な輝きを保っていることが確認されている¹⁾。製作後の保管の状況についてわかっている範囲で以下にまとめておく。上田市立博物館蔵のものは、諏訪高島藩の藩主の所蔵品として大切に保管されていた。明治維新の際に信州松本の陰陽師であった等々力氏の手になつた後、明治13年に天覧にあずかり、昭和12年に現博物館に寄贈された⁶⁾。等々力氏の手元にあった期間に汚れの拭き取りくらいはされたかもしれない。彦根城博物館蔵については井伊家からそのまま受け継がれており納入されてから再研磨も清掃も行われていないものと推測される。長浜城歴史博物館蔵のものについては元々の所蔵者が不明であり、明治以降も所蔵者が変わっており、かつ前所蔵者がカメラ店主であったことから汚れの拭き取りは行った可能性がある。国友一貫斎家所蔵品についてはずっと同家にあったが、こうした手入れの状況については不明である。1964年8月23日－9月23日に上野の国立科学博物館にて開催されたガリレオ・ガリレイ生誕400年記念「わが国の望遠鏡の歩み」展においてこれら4台が一堂に展示された折りに、村山定男氏により調査が行われた。当時のことであるから鏡面の汚れを拭き取った可能性もある。しかしこうした経緯によらず、

今回の分光反射率の経年変化測定の結果、国友鏡合金は白金と同じくらいの耐食性をもっていることが確認され、鏡面の輝きがそうした後世の行為によらず保たれることを証明することができた。

表1よりCu25Sn試料（ハーシェル鏡合金相当）は α 相、 β 相、 γ 相からなり、腐食が発生しやすいことが判る。Cu30Sn試料（ロス合金）は大半が腐食しやすい α 相と γ 相であり、 δ 相はわずかである。Cu33Sn試料（国友鏡合金相当）は δ 相の面積率が75.3%、 ϵ 相が24.7%である。そしてCu35Sn試料では δ 相の面積率が29.3%、 ϵ 相が70.7%と逆転する。以上のことから、Cu33Sn試料の耐食性が優れるのは δ 相の比率が高いことによるものと考えられる。いっぽう回折格子など強度が必要な鏡の材料としてspeculum metal（鏡銅）が20世紀中頃まで用いられてきた。これはCu31.8Sn合金でCu₄Snを多く含む δ 相の金属間化合物とされている。国友鏡の組成がこの鏡銅とよく似たものになっていることは、国友藤兵衛が控帖『テレスコップ鏡、丸鏡柄付鏡鑄立』に書き記しているように、まさに「神通叶」といえるだろう⁷⁾。

第2節の図7で示したように、ニュートンやハーシェルの金属鏡は1年くらいで腐食が進行し鏡面が曇るため、再研磨して反射率を上げる必要がある。大口径となればなるほどその手間と天体観測の中断は大きな科学的損失となる。ニュートン鏡については詳細な組成分析を行っていないが、おそらく主成分は α 相、 β 相、 γ 相であり、さらに銀白色を増すために加えられたAsや微量成分のAgが腐食の原因になっていると推測される。

銀鏡反応によるAgメッキガラス鏡が発明された19世紀後半には、メッキを再度施すだけで研磨の必要がなく天体望遠鏡の反射鏡はいつきにガラス鏡へと切り替わっていった。20世紀半ばにはAl真空蒸着ガラス鏡に進化した。再研磨に比べればメッキや蒸着の手間はかなり少なくて済む。さらに鏡面保護のためにAl蒸着面上にSiO₂コーティングを施した現代の反射鏡は、鏡面の汚れを洗浄するだけで反射率が保たれ半永久的に使用できるものとなっている。現代の反射鏡は前述の(1)については可視域において最適の反射特性を持つAlを用い、(2)については研磨特性に優れたガラス材を採用し、(3)についてはコーティングを施すことにより鏡面の保護を行うというハイブリッド技術のうえに成り立っているものである。一方、国友鏡合金は単一の素材として(1)、(2)、(3)

の特性すべてにおいて優れた性質を備えているといえる。

Cu-Sn合金のブリネル硬度はSn比率の増加とともに増大し、32%あたりで最大値390に達し、その後減少する⁸⁾。硬度の点でも δ 相の組成のあたりで最大値をもつ金属間化合物の光学材料としての姿が浮かび上がってきたわけである。ザクロ石や砥石、砥粉など伝統的に用いられてきた研磨剤を用いての金属鏡の研磨の難易を考えると、適度な硬さと引張強さの範囲がある。純Snのように柔らかくて粘り強い素材の鏡面研磨は困難である。刃物用の炭素鋼や鋳金具に用いられる黄銅は鏡面研磨がしやすい。Cu-Sn合金ではSn25wt%以上の高錫青銅が研磨性に優れるが、一方で鑄造の際の湯流が悪い。Sn32wt%あたりのCu-Sn合金が硬さと引張強度の点で最適らしいことが推測される。したがって個々のCu-Sn合金相の硬度と、凝固時の収縮率についての研究が我々に残された課題である。なお上記の δ 相を主成分とするspeculum metalは光学材料としての役目は実質終えているが、最近ではリチウムイオン電池の負極材としての応用や金属アレルギーをひきおこすNiメッキに代わるspeculumメッキの開発研究が進められており、新たな可能性を秘めた新素材である。

以上、10年にわたる放置試験により、国友藤兵衛の天保七年（1836）の手記に「十年に而も百年に而もクモリ候事無御座」⁷⁾とあるように、180年前に彼が予言した百年曇らない鏡が実験的にも確認されたのである。

まとめ

我々の今回の研究は、国友藤兵衛が製作した金属反射鏡が、さまざまなCu-Sn合金の中で最も耐食性にすぐれ、かつ光学的にすぐれた性質をもっていることを実証的に明らかにした。さらに金属学的分析により、いくつかのCu-Sn金属間化合物のうちの δ 相が優れた耐食性に重要なはたらきをしていることを示した。

この研究に用いられた分光光度計U-4100は文部科学省科学研究費補助金特定領域研究（A）14023210（通称「江戸のモノづくり」）により導入されたものである。

参考文献

- 1) 富田良雄・久保田諄・坂井真人・坂井義人・鈴木美好・寺島隆史・富井洋一・中村和幸・中村士・松田勝彦・横尾広光・渡辺文雄, 1998.「國友藤兵衛製作グレゴリー式反射望遠鏡の学術調査」. 国立天文台報, 第4巻: 9-41.
- 2) Thaddeus B. Massalski, 1986. *Binary Alloy Phase Diagrams*, Ohio, American Society for Metals (2224 pages), p. 965.
- 3) Isaac Newton, 1672. *An Accompt of a New Catadioptrical Telescope invented by Mr. Newton*, Philosophical Transaction, vol.7, 4004-4009.
- 4) 吉田正太郎, 1994.『望遠鏡發達史 上』東京 誠文堂新光社 (231頁), p. 148.
- 5) 松田勝彦・富井洋一・富田良雄・梅辻諄・岩崎恭輔, 2003.「国友一貫斎の反射望遠鏡に使用された高錫青銅の耐蝕性」.『近世日本における科学・技術の源流』京都,「江戸のモノづくり」第3回国際シンポジウム実行委員会, pp. 99-104.
- 6) 渡辺文雄・富田良雄・川和田晶子・梅田千尋・中野洋平・寺島隆史・塩崎幸夫, 2007.「謎の官許『天文星司職』と等々力轟」.『近世科学技術のDNAと現代ハイテクにおける我が国科学技術アイデンティティーの確立』京都,「江戸のモノづくり」第8回国際シンポジウム実行委員会, pp. 141-148.
- 7) 有馬成甫, 1932.『一貫斎国友藤兵衛傳』東京 武蔵野書院 (408頁), p. 295.
- 8) 日本金属学会編, 1952.『金属便覧』東京 丸善株式会社 (1287頁), p. 684.