

金属酸化膜が示す干渉色についての教材開発

－チタンの陽極酸化法を中心に－

理科 足立 敏

金属酸化膜の干渉色を理科課題研究のテーマとして生徒が研究に取り組んだ。基礎的な内容から発展させていくことができ、ユニークな教材として活用できることがわかった。身近に観察できる干渉色との関連や、現行教育課程での学習との関連も深く、探究活動のテーマとして適していることがわかった。ここでは、チタンの陽極酸化法を中心に、教材としての可能性について述べる。

<キーワード>光の干渉 金属酸化膜 陽極酸化

1 はじめに

理科課題研究のテーマとして、チタン酸化膜の干渉色について調べてみるように一部の生徒に勧めたところ、大変興味を持ち熱心に取り組む姿を見ることができた。物質本来の持つ色ではなく、構造がもたらす光の干渉による発色であるという意外性が科学的な好奇心を引き出すことはもちろん、その発色が多彩であり美しいことも相まって、生徒は楽しみながら研究を進めることができた。干渉色は身近に観察する機会が多くあり、シャボン玉や水たまりに浮いた油膜の見せるカラフルな色なども干渉色によるものである。高等学校物理の教科書にもシャボン玉の干渉色などが取り上げられており、現行教育課程との関連も深い内容である。発色の原理を学ぶことで、単にきれいであるという感覚的な段階から、目標の色を理論的に再現させるところまで深めていくことができ、探究的な学習教材として適している。ここでは、チタンの陽極酸化法 (anodize) をはじめとする数種の金属酸化膜の干渉色について、生徒が取り組んだ実践を中心に、教材としての可能性を探ってみたい。

論に先立ち、蛇足ながら光の干渉について確認をしておきたい。金属表面に何らかの方法で酸化膜を形成させると、その酸化膜表面で反射する光と、酸化膜を透過し金属表面で反射してくる光とが重なる (図1) が、酸化膜を通過した光のほうが光路長が長いために、光の波の振動周期がずれて、光の強さを強め合ったり弱め合ったりする。これが光の干渉である。光の波長の違い (色の違い) により、強め合ったり弱め合ったりする条件が異なるので、それが色の違いとして観察される。

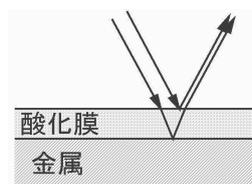


図1 光の干渉

2 干渉色の定量的な表現方法について

色の表現は、赤、青、緑・・・、など、共通に理解できる言葉があるものの、主観的であり個人による差が生じ、科学的に取り扱うには適していない。そこで、光の色を分光器を通してスペクトルとして観察し、各波長の相対強度をもって論じることにした。まずは、酸化膜が発色する干渉色を理論的に再現するシミュレータを作成した。その後、パソコンに接続したUSB分光器を用いてスペクトル測定を行い、比較検討することにした。

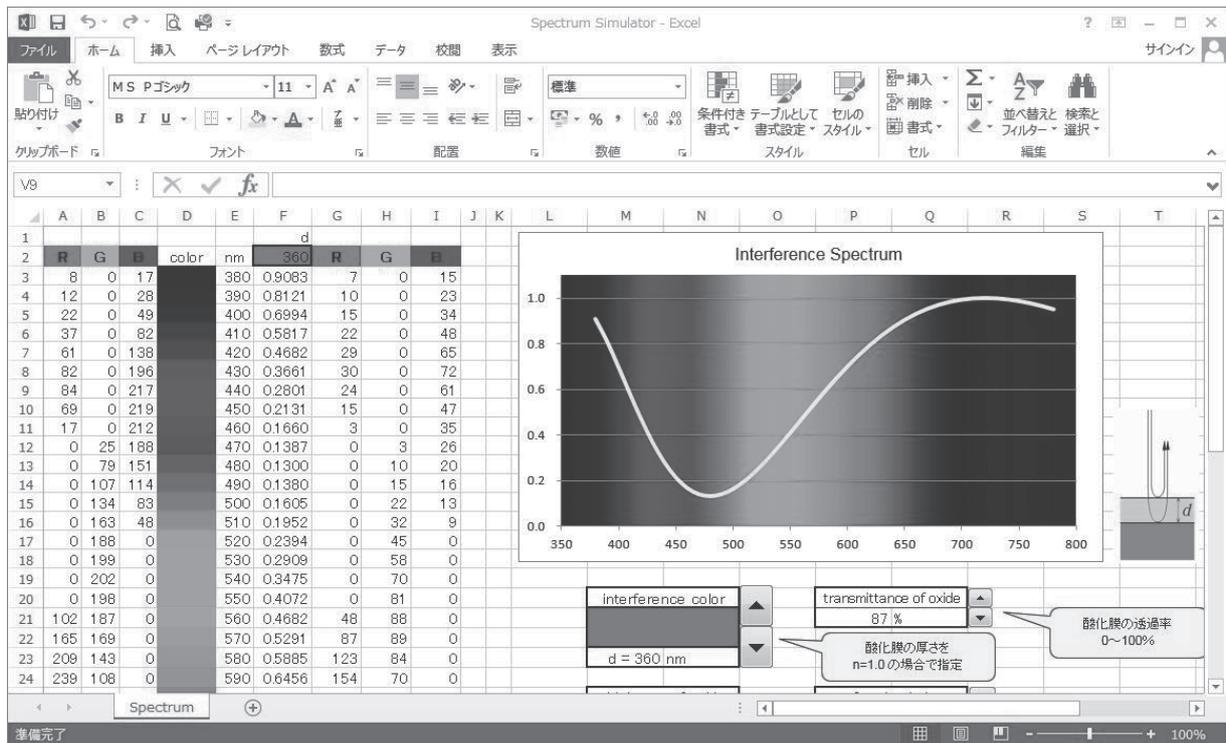


図2 Excelによるスペクトラムシミュレータの画面

(1) Excelを使った「スペクトラムシミュレータ」の作成

Microsoft Excel を使って、酸化膜の膜厚と屈折率を入力すると理論的な計算を行い、観察される干渉色とそのスペクトル分布がグラフ表示されるツール「スペクトラムシミュレータ」を作成した(図2)。ここでは、光の入射角を0度(酸化膜と垂直)に固定、酸化膜厚 $d = 0 \sim$ (nm)、酸化膜の絶対屈折率 $n = 0 \sim 4.0$ 、酸化膜の光の透過率 = $0 \sim 100\%$ とした。そして、 $380 \sim 780$ (nm) の範囲で10 (nm) ごとに区切った合計41色の光が入射した場合について、入射光の三角関数と、 $2d$ (nm) だけ光路長の長くなった三角関数の合成値を計算し、それをスペクトルデータとしてグラフ化して表示できるようにした。さらに、それぞれの波長の光が混ぜ合わされたときに観察される色について計算し、マクロを使って合成色が表示できるようにした。

このシミュレータを使って、さまざまな膜厚における干渉色を計算させてみると、かなり多彩な発色をする一方で、理論上絶対に出せない色が存在することが理解できる。たとえば「赤色」がそうである。茶色がかかった赤や、赤紫～ピンク色は発色可能だが、いわゆる絵の具の「赤」のような純粋な赤色はどのようにしても発色できないことがわかる。これは、酸化膜だけに言えることではなく、たとえば「シャボン玉で赤色は作れない」ことをも意味している。

(2) USB分光器による測定

干渉により生じた色を、パソコン接続タイプのUSB分光器にてスペクトル解析を行った。測定には StellarNet 社製の EPP2000 VIS2-100を利用した(図3)。これは、ファイバーにより送られてきた光をスペクトル解析し、データをパソコンに送るしくみになっている。パソコン上でデータを加工して、Excelで処理できる形にして取り扱っている。これにより、主観的な色の表現ではなく、ピーク波長が何 nm であるかといった数値による比較ができる。

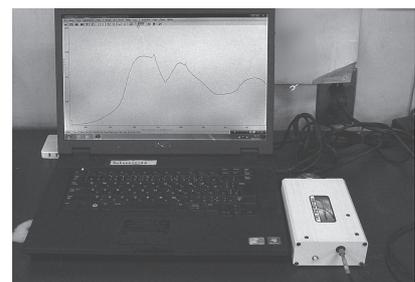


図3 USB分光器による解析

光源としては、観測する波長域全域にわたってフラットな特性のものが望ましいのであるが、市販のハロゲン投光器が安価であったために利用することにした。ハロゲン灯のスペクトルをみると、600nm 付近とそれ以上の波長域の相対強度が大きく、逆に450nm 以下の強度がきわめて小さい（図4）。そこで、できるだけフラットな特性を得るために、色温度変換フィルターを使うことにした。今回使用したのは、富士フィルム株式会社製のアセテートフィルタ「LBB-12」である。これは青色のフィルタで、600nm 付近より大きい波長の光を押さえる働きがある（図5、参考文献1より加筆修正）。これを光源と試料の間にはさんで測定を行った（図6）。この方法で測定しても、400nm 付近のデータにノイズがかなり多く入ってしまう。本来ならば、キセノンランプなどの高価な光源を使用すべきところだが、簡易的に測定するならば、これで十分であると判断した。

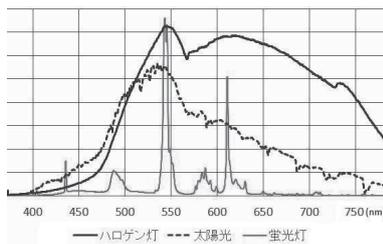


図4 各種光源のスペクトル

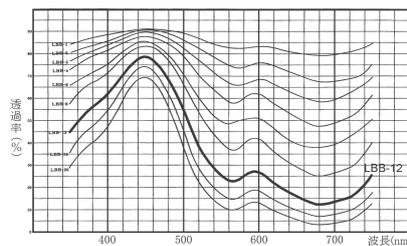


図5 フィルタの分光特性

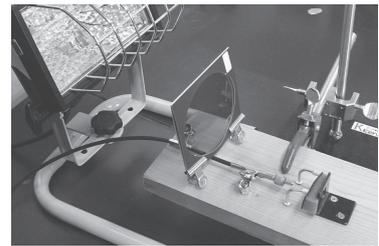


図6 光源と分光器ファイバ

3 陽極酸化法について

(1) 陽極酸化の原理

金属表面に酸化膜を形成させるのに最も容易な方法は、その金属を空气中で強熱してやればよい。多くの金属は空气中の酸素と反応して、その表面に薄い酸化膜を形成する。しかしこの方法では、酸化膜の厚さや酸化の度合いをコントロールするのが難しく、広い範囲にわたって均一な膜厚で形成させることは困難である。一方、電気分解をする際の陽極では酸化反応が起こるが、陽極として金属板を使うと（図7）、金属によっては表面で起こる酸化反応により酸化膜が形成される場合がある。形成される条件としては、金属が酸化されやすいものであること（PtやAuは不可）、できた酸化膜が電解液に溶解しないこと、などが挙げられる。このようにして酸化皮膜をつくる方法を「陽極酸化」(anodize) という。陽極酸化では、基本的に電極金属表面は等電位であるため、均等な酸化反応が起き、均一な酸化膜ができるというメリットがある。電解液としては1%程のリン酸水溶液を使う。

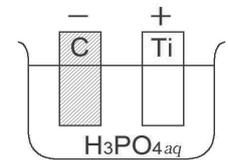


図7 陽極酸化

また、形成された酸化膜が電気を通しにくい物質である場合は、電気分解開始から数秒後には電流が流れなくなってしまいます。つまり、最初の一瞬で陽極酸化が終了する。この場合、最初に印加する電圧により酸化膜の膜圧が決定することになる。その後は電圧を印加していても、ほとんど電流は流れなくなり、それ以上の酸化膜の形成も起こらない。

(2) 使用した電源

本校にある直流電源装置が0~30V 可変型であったため、30V までの電圧についてはこれを使用することにした。さらに高い直流電圧については、スライダックと自作整流回路で対応した（図8）。ブリッジ整流をし、平滑コンデンサを後段に付けて直流出力としたが、陽極酸化の最初に流れる電流

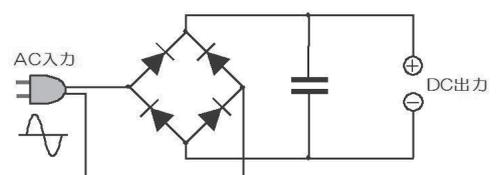


図8 整流回路

はかなり大きく、電圧が降下しない程度の平滑コンデンサとなると、かなり大きな容量のものが必要

となりコストもかかってしまう。実験精度とコストとの妥協点として、ここでは1000 μ F程度の電解コンデンサを組み込むことにした。

4 実験方法と結果について

(1) チタンの陽極酸化

チタン板をガスバーナーで加熱してやると、表面が空気中の酸素により酸化されて、加熱の度合いに応じてカラフルな色に変化する。先述のように、この方法だと膜圧の調整が難しいが、チタンの場合は陽極酸化で見事に干渉色が出る酸化膜が形成できる。

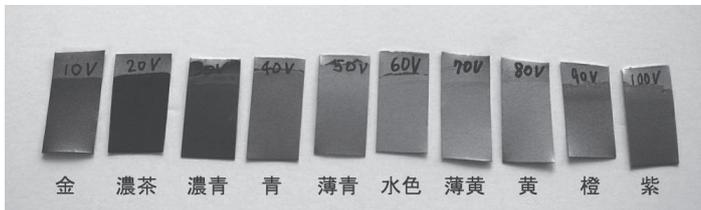


図9 陽極酸化したチタン板 (0 ~ 100V)

陽極酸化に最も適している金属と言ってよいだろう。印加する電圧に応じて色が変化していく(図9)。色の変化する順は、シミュレータの結果と対応しており、電圧に応じて酸化膜厚が変化していくことがよくわかる。

実験方法だが、陰極に炭素板、陽極にチタン板、電解液として1%リン酸水溶液を用いて行った。電解液については10%リン酸水溶液でも試行したが、低電圧では目立った違いは見られず、高電圧になると酸化膜が汚れた感じになってしまった。これは、濃度が高いほど電流が多く流れ、極板表面での気体の発生が激しくなるため、不均一な環境となることが原因であると考えている。また、高電圧時の安定化のために電解液にデキストリンを添加するとよいという報告があったので、試行してみたのだが、有意な違いを観察できなかった。以下に、電圧を10V間隔で変化させた場合のスペクトル測定データを示す(図10)。20~30V付近で大きく色合いが変化するのがグラフの変化からもわかる。また、70V以上のグラフからは、2次~3次のピーク波長が見て取れ、酸化膜厚が次第に増加してい

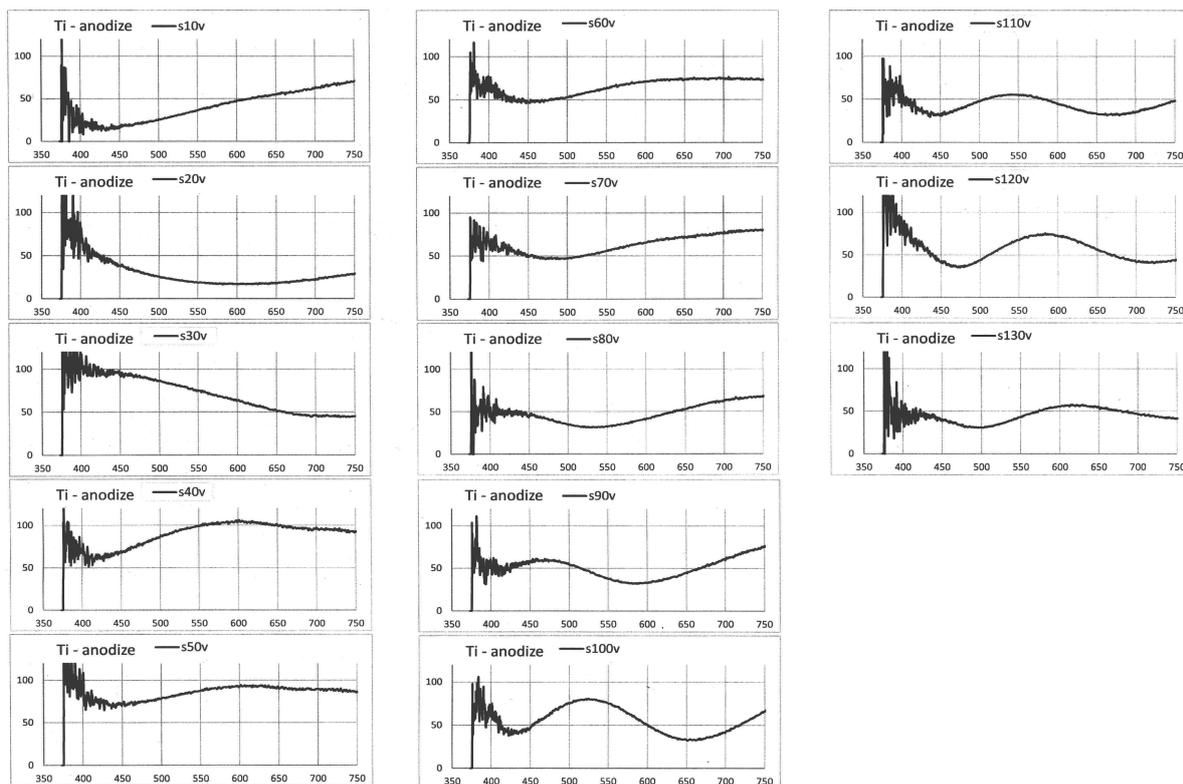


図10 チタンの陽極酸化の干渉色スペクトル (10 ~ 130V)

くようすがわかる。このグラフの極大値、極小値を読み取り、先述のスペクトルシミュレータのグラフと比較することにより、形成された酸化膜の膜厚を推定することができる。n 次光の極大値と n+1 次光の極大値がシミュレータのグラフと合致しないところも出てきてしまうが、およその値で計算してもある程度の相関性が見て取れるぐらいの値は算出できることがわかる (図11)。

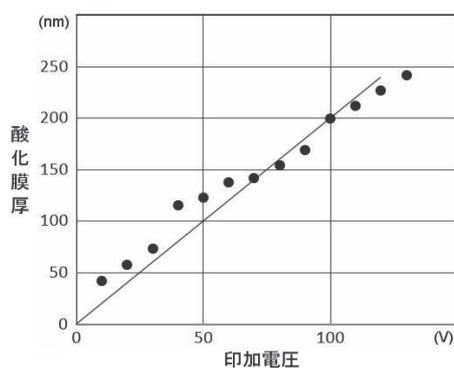


図11 印加電圧と膜厚の関係

今回の実践では、スライダックの出力電圧の最高値である 130V が印加電圧の限界であったが、さらに高い電圧での実験も行ってみたい。スペクトルシミュレータの計算から、より高い次数の干渉色も発色できることがわかる。陽極酸化は長時間電流を流すわけではないので、極めて大きな容量のコンデンサを使用し、そこに高い電圧をためておけば、短時間ならば高電圧を印加できるだろう。ダイオードとコンデンサを組み合わせることで高電圧をつくることは可能である。

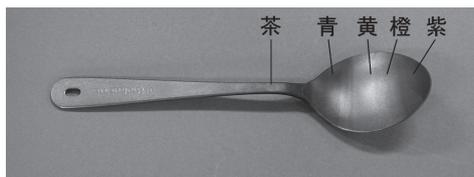


図12 チタンスプーンの陽極酸化

ちなみに、チタンの陽極酸化は工業的に行われており、日用品の中にも見ることができる。たとえばチタン製のスプーンなどは、陽極酸化により金色や銀色、あるいはカラフルな着色をさせたものが市販されている。これを倣って、未加工のチタン製スプーン (軽量なので登山用品などとして扱われている) を入手し、生徒に陽極酸化を施してもらった (図12)。単一の電圧ではなく、徐々に印加電圧を上昇させる一方で、電解液からスプーンを引き上げながら陽極酸化すると、カラフルにグラデーションのついたスプーンができあがった。一度着色したスプーンは、硫酸などで洗っても色は落ちず、また、クレンザーなどで強くこすっても落ちないことがわかった。

(2) ビスマスの陽極酸化

ビスマスは、融点が272℃と低く、銀白色の金属で、柔らかく脆い。粒状や塊状で市販されていることが多く、薄板状にすると崩れやすいので、板状のものは流通していない。るつぼに塊状のビスマスを入れて加熱するとすぐに融解する。そのまま冷却すると、同心正形状の結晶をつくる。その際、空気中の酸素による酸化を受けて表面に酸化膜が形成され、色鮮やかな干渉色を持った結晶となる。この酸化膜は強固ではないので、希硫酸につけると溶解し、ビスマス本来の銀白色になる。

今回は、陽極酸化をするために、塊状のビスマスを融解して型に流し込んで小片を作成した。そのままでは、加熱時にできた酸化膜で覆われて干渉色を呈しているため、希硫酸につけて酸化膜を

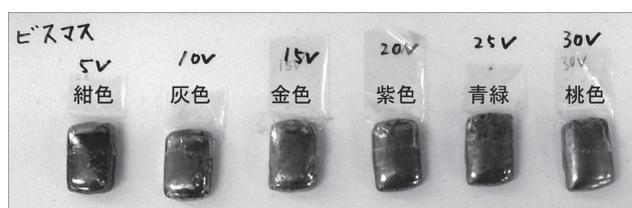


図13 ビスマスの陽極酸化

落とした。小片を陽極として、前出のチタンの陽極酸化と同様に電圧を印加した。結果は、チタン以上に酸化膜が形成されやすいようで、チタンの時の1/4～1/5の電圧で同じ干渉色を呈した (図13, 14)。酸化膜の屈折率の違いはあるものの、その差は大きくないと仮定すると、同じ電圧ではチタンの4～5倍の厚さの酸化膜が形成されていることになる。

(3) 亜鉛の酸化膜

チタン、ビスマスと同様に、亜鉛板を陽極にして陽極酸化を試みたところ、亜鉛の溶解と気体発生が観察されるだけで、干渉色を持つ酸化膜は形成されなかった。電圧を高め設定して行ったところ、

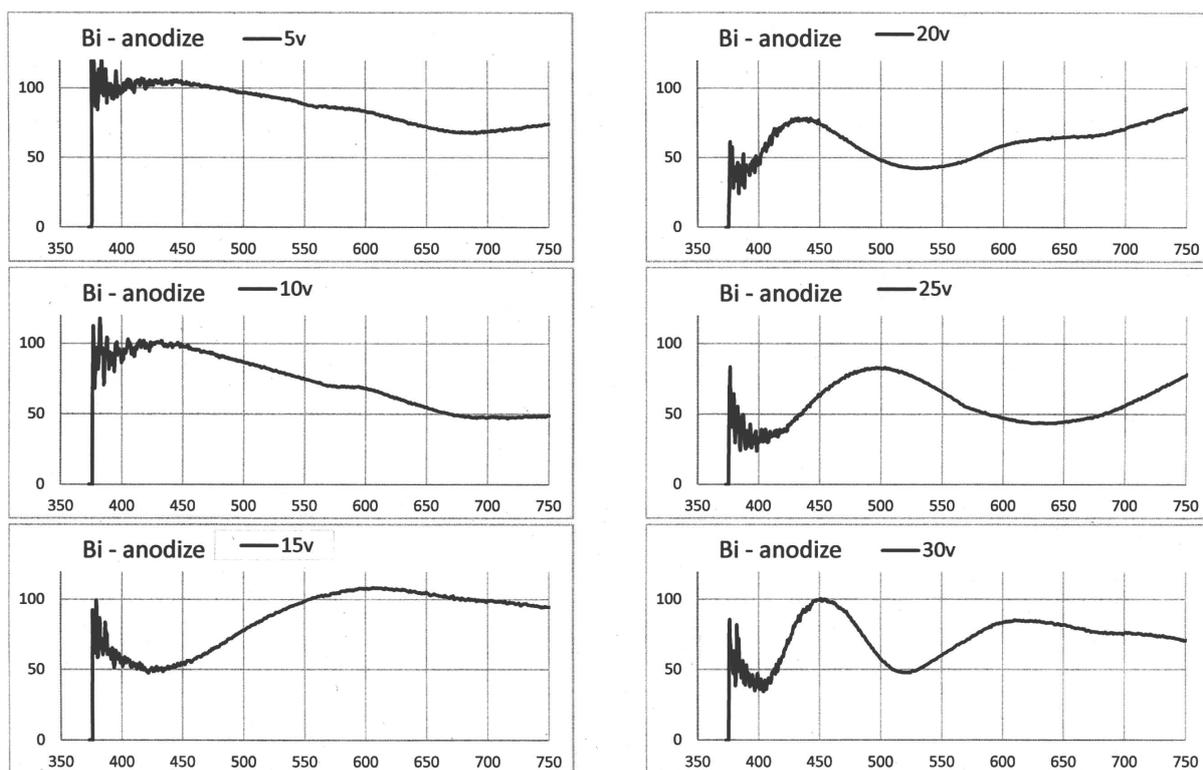


図14 ビスマスの陽極酸化の干渉色スペクトル (5～30V)

黒く焦げたような部分が生じただけで、均一な酸化膜はできなかった。酸化膜が電解液に溶解してしまったと思われる。亜鉛には陽極酸化は適していないことがわかった。

そこで、姫野ほか(2014)(参考文献2)の報告を参考にして、融点を低くするため亜鉛にスズを1割程度混ぜたものをつぼで融解して合金とし、それを空气中で放冷することにより表面に酸化膜を形成させる実験を行った(図15)。加熱時間の長短で温度の高低が変化するが、それにより放冷したときの酸化膜の膜厚が変化するので、干渉色に変化が生じてくる。高温のため正確な温度測定ができなかったが、干渉色が生じてくる順番は、チタンやビスマスと同じような順であった。実験中は、加熱して融解が始まると表面にすぐに酸化膜が生じてくるので、放冷する直前に表面にできた酸化膜をピンセットやガラス棒で素早く除去してから放冷した。遠目に見ると均一な色合いに見えるが、よく見ると表面は凹凸が多く、反射光の分光器測定を同条件で正確に行うのは困難である。それでもスペクトル解析を行うと、やはりスペクトルシミュレータで確認したような特徴的な分光特性のカーブが現れることがわかった(図16)。この実験は、放冷後に再度融解させれば、何度でも繰り返し実験することができるというメリットがある。姫野ほか(2014)の報告では、炭素粉末を入れた一回り大きなるつぼを用意し、そこに合金のるつぼを入れて、電子レンジを使って加熱する方法が提案されている。高温になったるつぼでの火傷に注意さえすれば、中学生でも取り組むことができる実験方法であり、簡単に金属酸化膜の干渉色が確認できる教材となる。

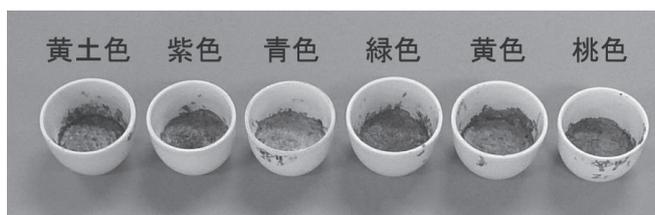


図15 亜鉛の酸化膜が呈する干渉色

(4) ステンレスの加熱酸化

ステンレス板も前出同様に陽極酸化を試みてみたが、これも気体発生が観察されるだけで酸化膜の形成は起きなかった。るつぼで融解するには融点が高すぎるので、ステンレス板をバーナーで焼いて、

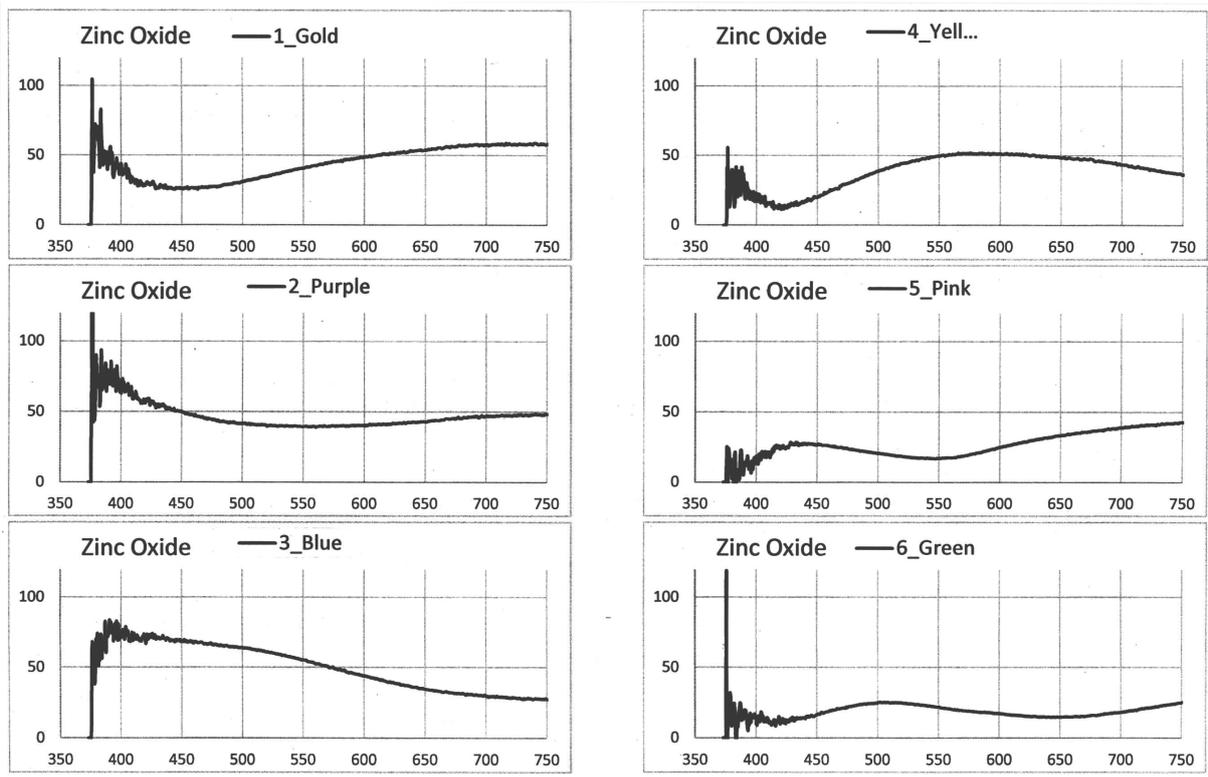


図16 亜鉛の酸化膜の干渉色スペクトル

放冷時にできた干渉色を分光器で測定した。目標の色を作り出すのは困難で、結果的にできた色を測定するに留まった。何回かの試行の中で生じた干渉色は、茶～黄～橙～紫～青～水色、であった。グラデーションとなっている一部分を取ってスペクトル分析しているの、再現性や正確さに欠けているものの、明らかに干渉による発色であることは確認できた。

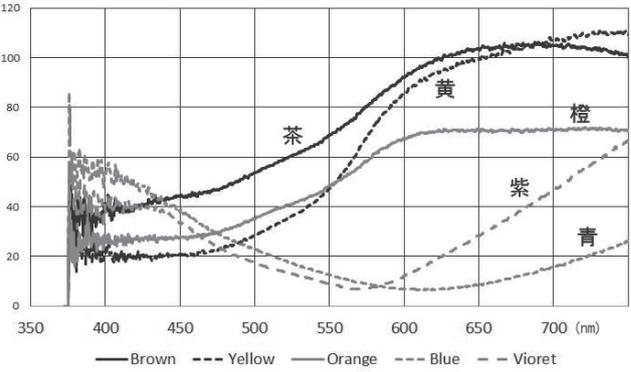


図17 ステンレスの酸化膜の干渉色スペクトル

5 生徒の実践について

(1) 理科課題研究における実践

今年度の理科課題研究において、チタンの陽極酸化を題材にして取り組んだ班があった。3名の班であったが、うち2名は物理を選択しておらず、光の干渉について学んでいなかった。残りの1名が発色原理を教えていたが、容易に理解できていたようである。

実験途中で、いくつかのトラブルが生じた。コンデンサに充電された電気を逃がし忘れ、高い電圧を印加してしまったり、出力部分を短絡させ、大電流が流れてダイオードが弾け飛んでしまったりもした。しかし、それらの失敗の原因理解を通して、コンデンサの特徴の理解を深め、ダイオードブリッジ回路の深い理解に到達できた。

USB分光器に関しても、装置を自作している部分があるので、ちょっとした取り扱いのコツが習得できていないと再現性のあるデータが得られない。手順書通り操作するだけでなく、なぜそのような装置を組んでいるのかを理解したうえで実験操作をしないと、有用なデータ取得は困難である。そのような観点からも、失敗を重ねることで原理理解を深めることができていた。

チタンの陽極酸化自体は、電圧をかけて数秒以内に終了するので簡単な実験である。しかし、電源装置の工夫や、分光器による測定など、取組を通して得られるものが多かった。研究の成果発表の場であるポスター発表会では、活動の内容を自分たちなりにまとめて、効果的なプレゼンテーションをすることができた(図18)。

(2) 科学部の活動と校外研究発表会への参加

3年生の課題研究の様子を見ていた1、2年生の科学部の生徒達が、陽極酸化による干渉色に興味を持ち、研究を引き継いで自分たちも取り組みたいと申し出てきた。そこで、チタン以外の金属についても酸化膜による干渉色が見られるかどうか実験することにした。

まずはじめに、チタンの陽極酸化に取り組み、電圧のかけ方や分光器によるスペクトル解析の方法を習得した。次に、陽極酸化が容易にできるビスマスについて実験を行い。チタンとの相違について考えた。さらに、亜鉛やステンレスについて、陽極酸化に適さないことを確認した上で、加熱-放冷による空気酸化の実験を行った。

これらの一連の活動をまとめて、あいち科学技術教育推進協議会主催「科学三昧 in あいち2014」にて研究発表を行った(図19)。



図18 課題研究ポスター発表



図19 校外研究発表会

6 学習教材としての妥当性

(1) 現行教育課程における学習との関連

a. 高等学校「物理」

本校の生徒が使っている教科書(参考文献3)では、第3編「波」-第3章「光」-2「光の回折と干渉」-C「薄膜による干渉」にて、シャボン玉の干渉色が取り上げられている。薄膜や、ガラスにはさまれた空気の間について、屈折率の異なる媒体を光が進む際に干渉色が見られることを学習する。屈折率の大小により位相が反転することも学ぶが、今回の実験では、金属と金属の酸化膜の屈折率が正確につかめていないので、位相については深く触れなかった。また、教科書では入射角を $\cos \theta$ を使って計算させているが、今回は入射角 $\theta = 0^\circ$ で統一して扱った。物理を学習している生徒ならば十分に理解できる内容なので、入射角を変化させたときの干渉色の違いなどについても研究すると面白いと思う。

本来その物質自体が持っている色ではない干渉色というものを、身近にあるシャボン玉から発展させて、探究的な活動を行うことを考えると、金属酸化膜はよい教材になると考える。

b. 高等学校「化学」

化学分野で学習する「電気分解」では、電解中に流れる電流(あるいは電気量や電子の物質質量)は学習するが、そのときに印加する電圧については述べられていない。陽極酸化法(anodize)では、電流よりも電圧が重要な要素となるが、その観点では現行教育課程からは逸脱する内容となってしまう。しかし、電解の際は陽極において酸化反応が起きること、極板金属の材質によっては極板自体が酸化(溶解)することは重要な学習項目である。また、アルミニウムや銅を工業的に精錬する際、あるいは水酸化ナトリウムの製造法として電気分解を行っていることは、教科書の中でも最重要事項である。それを踏まえて、発展的な内容として探究活動等を行うのであれば、興味深い教材となり得ると考える。

(2) 生徒の取組から見てきたもの

酸化膜による干渉色は、金属を選べば比較的簡単に観察することができることがわかった。そして何より、干渉色が見せる鮮やかな色彩は、生徒の興味関心を引くに十分であり、好奇の心で実験に取り組む姿がうかがえた。今回扱った実験は、原理を正確に理解し、装置の準備さえできていれば、比較的簡易に短時間でできるものばかりで、創意工夫次第で数多くのデータを揃えることができた。先輩のやっている実験を傍らで見ていた下級生が興味を持ち、自分たちでもできそうだと思います、より深い内容まで探究できたことから、教材として優れた内容であるように感じた。

6 おわりに

今回、チタンの陽極酸化を生徒に取り組みせようと考えきっかけになったのは、第64回日本理科教育学会全国大会（愛媛大会）における姫野啓太氏の研究発表である。氏は、スズと亜鉛の合金をユニークな方法で加熱し、その後合金が空気酸化する際に見せる干渉色について論ぜられた。教育現場における教材化を目指されており、大変感銘を受けた。また、質疑応答では、氏の恩師である二宮純子准教授から貴重なご指導をいただき、是非本校生徒にも金属の酸化膜に関する研究に取り組みしてみたいと考え、実践するに至った。生徒が充実した研究に取り組むことができたのも、両氏のおかげであり、ここに感謝の意を表します。

7 参考文献

- 1) FUJIFILM PHOTO HANDBOOK 『富士フィルム光学フィルター』, p.26, 富士フィルム株式会社
- 2) 姫野啓太ほか (2014) 『電子レンジを利用した合金による光の干渉実験の教材化』 第64回日本理科教育学会全国大会（愛媛大会）論文集, p.270, (口頭発表2014.8.23, 愛媛大), 大分工業高等専門学校
- 3) 三浦登ほか (2013) 『高等学校 物理』教科書, 東京書籍株式会社, pp.174 ~