

薄膜干渉分野におけるチタンの陽極酸化の教材化

群馬県立富岡高等学校

茂木 孝浩

1. 序論

理科の学習の基盤は観察・実験にあり、観察・実験を支える良い教材の開発は理科教育の発展と不可分の関係にある。今回は教材化を検討する分野に「薄膜による干渉（以下、薄膜干渉）」を選んだ。薄膜干渉は高校物理「光の回折と干渉」における代表的な事例の一つといえる。

薄膜干渉を学習するための実験教材というと、頻繁に取り上げられるのはやはりしゃぼん玉の観察¹⁻⁵⁾だろう。しゃぼん玉の色付きが干渉による現象だと理解することは、観察の仕方を工夫すれば可能だと思われる。しかしながら、しゃぼんの膜厚 d が不明な（測定困難かつ時間変化がある）ために、理論式 $2nd\cos r = m\lambda$ （位相反転の影響がない場合の明線条件）の定量的な検証実験は難しいといわざるを得ない。

筆者は以前「干渉の条件式を満たす単層反射防止膜教材の開発⁶⁾」「光学薄膜教材の開発に関する研究⁷⁾」により反射防止膜を施した数種類の教材化に成功、各種研修会や研究大会などの折りに紹介し、周知と普及に努めてきた。反射防止膜教材は膜厚が一定不変なことから定量的な検証実験を行うことが可能な上、物理学の身近な応用事例と日本の光学技術の高さを実感させるという効果も期待できる。反面、これらの教材群は光学薄膜が事前に付加されている状態のために、「薄膜干渉の影響により反射光が少ない」のか「もともと反射光が少ない特別な教材」なのか、直感に訴える部分に課題もあった。

この問題の解決に向け、今回は「チタンの酸化膜」に注目した。純チタン表面の酸化膜は膜厚に応じた干渉色が現れやすく、加熱酸化や陽極酸化（水の電気分解）により膜厚をコントロールすることができる。この酸化処理技術は主にチタンの耐食性を高めることを目的に、同時に近年は多彩な色変化に注目した建材や装飾への応用を目的に盛んに研究が行われ^{8) 9)}、工業的にはある程度一般化した技術といえる。一方、薄膜干渉の学習を目的とした研究は前例がなく、実験教材に取り上げられることはもとより学習時に紹介されることがほとんどない。この技術を教材化できれば、生徒は「薄膜なしの状態」から始め、膜厚が増加するごとに様々な干渉色を体験することができ、薄膜干渉を直感的に理解することが可能となる。

特に陽極酸化による方法は化学分野の基礎知識（水の電気分解など）も必要なことから、昨今特にクローズアップされてきた科目横断的な学力観の育成にも効果を発揮する教材となり得る。本研究により最適な実験条件が明らかになれば、物理と化学のクロスカリキュラム授業を実施し、学習効果を吟味したい。

2. 加熱酸化（予備実験）

純チタン板（50mm×100mm、厚さ5mm）をアルコールランプの炎にかざし、数分程度加熱すると、図1のような同心円状の干渉色が観察された。右端の隅、円の中心部を裏側から加熱した。加熱点の中心から外側に向かって、酸化膜の厚さの変化（理論的に

は減少) による連続的な干渉模様が観察された。

加熱前に金属面に指紋が付着していると図2のような指紋の残留が起こる。皮脂による汚れが酸化の妨げとなり、周辺より酸化が遅れることが確認された。一般的な状態に保管されたチタン板を用いる場合、酸化前処理(アセトンによる汚れの除去、中性洗剤によるこすり洗いとすすぎ、純水中の超音波洗浄300秒)が必要となる。

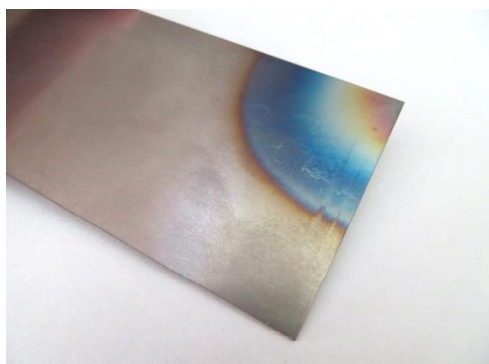


図1 加熱酸化による発色

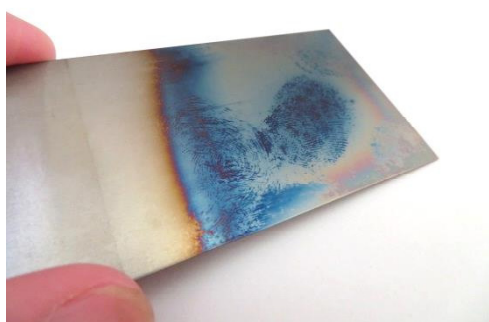


図2 加熱酸化時の指紋の残留

3. 陽極酸化(予備実験)

図3に陽極酸化の装置の概要、図4に実際の写真を示す。金属板挿入時の安定性を踏まえ、陽極の位置を固定、溶液の方を上下に動かす構造を採用した。電源装置には「直流安定化電源RDS-5H(DC 0-18V, 島津製作所)」「同PA18-5B(DC 0-18V, TEXIO)」「角形乾電池9.0V数個」を用意し、単独ま

たは組み合わせにより、DC0-72Vの電圧をかけることができるようにした。

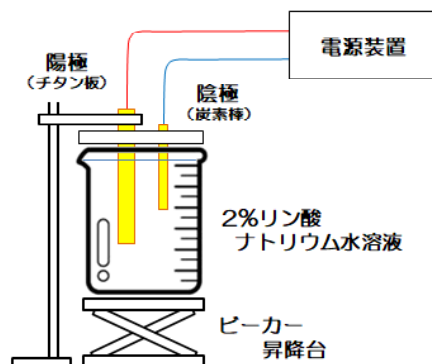


図3 陽極酸化装置



図4 陽極酸化装置(実際)

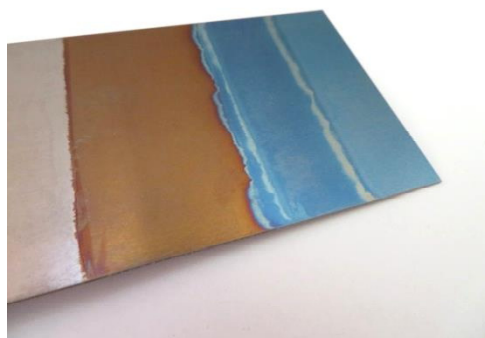


図5 陽極酸化による発色
(電圧は左側から順に12V, 24V, 36V)

陽極酸化による発色の例を図5に示す。電圧は最初に12V、一旦電圧を0Vに下げ、陽極を溶液から半分ほど引き出したあとに24V、一旦電圧を0Vに下げ、同様に36Vを

加えた。電圧の増加に伴って、膜厚の変化（理論的には増加）による段階的な干渉色の変化が確認された。陽極酸化による発色では、電圧を段階的に変化させて、一定の区画を酸化するため、単純な加熱酸化による連続的な干渉色の変化と比較して、酸化膜の膜厚が一定になり均一な発色となりやすい。

反面、酸化膜の境目に着目すると、境界線が直線にならず、ぼやけてしまっていることがわかる。これは電気分解時に発生する酸素の気泡が水面を大きく波立たせることと、引き出した金属板表面に濡れが残ることに起因すると推定される。結果的に、この方法だと一枚のチタン板に階段状の酸化膜をつけ、干渉色の変化をグラデーションにすること（図6）は難しい。

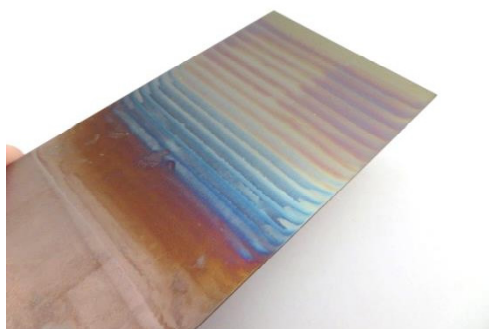


図6 陽極酸化による発色
(電圧は左側から2V, 4V, 6V, …, 48V)

更に、直流安定化電源を用いると指定する電圧を正確にかけることができるが、角形乾電池を用いた場合は電圧値が起電力の9.0Vに到達しないという問題点も浮上した。原因は主に電池の内部抵抗による電圧降下と推定され、両極間の電圧を測定すると通電時が極端に小さく、徐々に増加し、起電力に近づくものの、なかなか一定値に落ち着かない様子が観察された。結果、角形乾電池を用いると、狙った干渉色（膜厚）にコントロールすることが困難となる。

4. 研究目的

予備実験の結果を踏まえ、本研究は陽極酸化に特化し、当面は以下の目標達成を目指すこととする。

- (1) 高電圧な直流安定化電源による正確な発色の実現
- (2) 異なる膜厚の酸化膜を組み合わせた多色コートの実現
- (3) 生徒が安全に取り組める学習効果の高い実験方法の検討と、物理と化学のクロスカリキュラム授業の開発

5. 高電圧な直流安定化電源による正確な発色の実現

(1) 目的と意義

電圧と干渉色の関係を表す「色見本」は複数の企業WEBに掲載されているが、予備実験の際の発色が「色見本」と一致しないという問題点がある。学校現場における学習目的の実験ということを踏まえると、工業製品に求められるような高品質な発色を望む必要はないが、理論値に納得する程度の正確な発色は欠かせない。電源装置を中心に実験方法を見直し、理論値通りの正確な発色を実現したい。

(2) 高電圧な直流安定化電源の導入

多様性に富む発色を実現するには最大電圧DC100V以上の高電圧な直流安定化電源が欲しい。今回は高砂製作所のKX-S-100-H型（定格出力電圧DC 0-160V）を購入し、使用することとした。

(3) チタン板の変更

1000mm×1000mm×5 mmの純チタン板を新規に購入し、1枚の大きさが25mm×100mmになるように切断加工もお願いした。表裏両面にビニルコートが貼られており、皮脂による汚れがほぼないといえる状態が維持されている。酸化前処理を省略することが可能となった。

(4) 実験方法

電圧2.0Vから2.0V刻みに順次電圧を上げ、各電圧に対応する酸化膜が付くチタン板、各一枚を作成する。一枚の作成手順は以下の通り。

- ①チタン板両面のビニルコートをはがす。
- ②陽極のクリップにチタン板をはさむ。
- ③昇降台を上げ、チタン板を溶液に浸す。
- ④指定の電圧をかける。
- ⑤電流値がほぼ0になったら電圧を切る。
- ⑥昇降台を下げ、チタン板をはずす。
- ⑦チタン板を純水で洗う。

陽極酸化装置は予備実験のときの装置に対し、電源装置を変更した以外にも、陰極を炭素棒から陽極と同じチタン板に変え、両極板の安定保持を目的に目玉クリップを採用した(図7)。

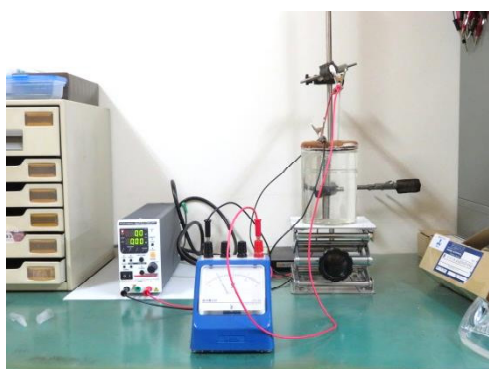


図7 現在の陽極酸化装置

(5) 実験結果

電圧をかけると瞬く間に陽極チタン板の表面が次々と無数の色に変化していき、陰極チタン板の表面から水素の気泡が一斉に発生した。間を置かず電源の電流値は急激に低下し、数秒から数十秒という短い時間の間に0.00Aもしくは0.01A程度に落ち込んだ。電源の出力が上がり、予備実験のときより一回の実験にかかる時間が劇的に短縮された。実験により作成された電圧ごとの酸化膜付きチタン板を図8に示す。

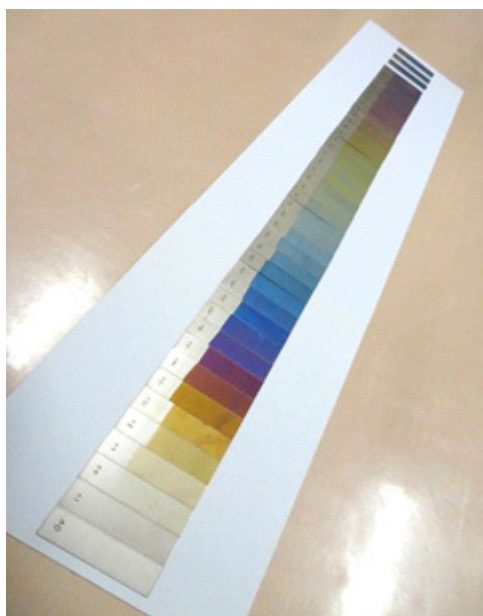


図8 酸化膜が付いたチタン板一式
(手前から0V, 2V, ..., 80Vと86V, 90V, 100V)

(6) 結果の考察

図8に示した本実験の発色板と(株)中野科学製の発色板サンプルの比較画像を図9に示す。(株)中野科学製品は原則10V刻みだが、最初一枚が10Vから8Vに、更に80Vは82Vにずれている。本実験の発色板も同様に8Vに差し替えたが、82Vの用意はなく、80Vを代替した。

両者を比較すると、電圧0-70Vの範囲は概ね発色の一致が観察された。一方、電圧80Vと90Vはやや異なる発色とも見える。

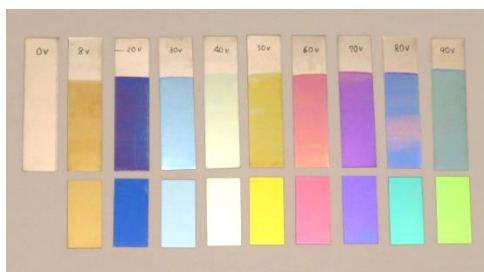


図9 (株)中野科学の発色板との比較
(上段: 本実験の製品 下段: 中野科学製)

高電圧における発色の不一致の原因については、第一に電圧の限界、第二に酸化膜表面の粗さ（膜厚のばらつき）によるばやけの可能性を検討している。

次に、図8に示した本実験の発色板を白色光の下に置き、画像の保存形式に「RAW+JPEG」を選択し、真正面から撮影した。更に光源をNa灯に切り替え、同様に撮影した。撮影の様子を図10に、撮影した画像の比較を図11に示す。白色光のRAW画像はRGBの色要素ごとにFITS変換し、発色



図10 発色板の撮影の様子

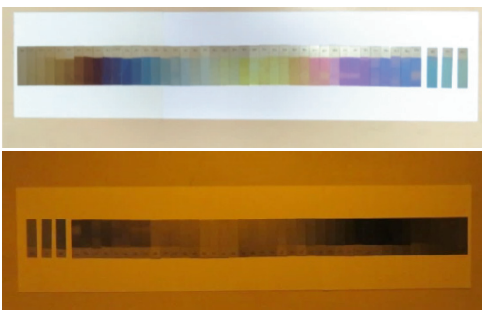


図11 白色光下とNa灯下の画像の比較
(上段：白色光下 下段：Na灯下)

板の反射光強度を画像処理ソフト「Makali'i」を用いて測光した。測光の際は5000pix以上の領域を指定し、平均値を記録した。測光の様子を図12に、陽極酸化時の電圧と白色光の反射光強度の関係を図13に示す。単色光光源のNa灯のRAW画像は色要素ごとに分解せず、可視光全域を一括FITS変換し、測光した。陽極酸化時の電圧とNa灯の反射光強度の関係を図14に示す。

発色板の色彩をRGBに分解すると、図13にあるように各色とも明暗の規則的な繰り返しパターンを有することがわかる。この規則性が正に、薄膜干渉の理論の体現といえる。電圧0-40Vの低電圧領域は規則性が高く理論通りの反射率を示すが、電圧50V以上の高電圧領域は規則性が大きく乱れ、最終的には図9の発色の不一致につながると思われる。

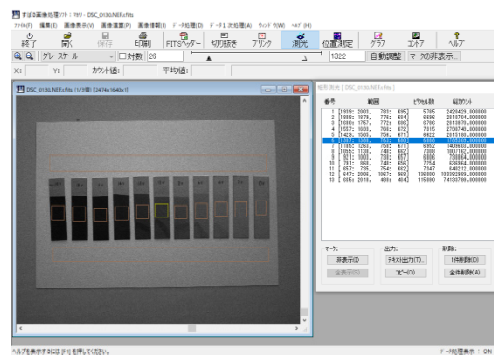


図12 Makali'iの測光画面

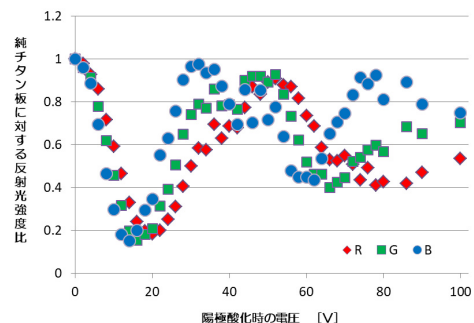


図13 白色光照射時の反射光の測光結果

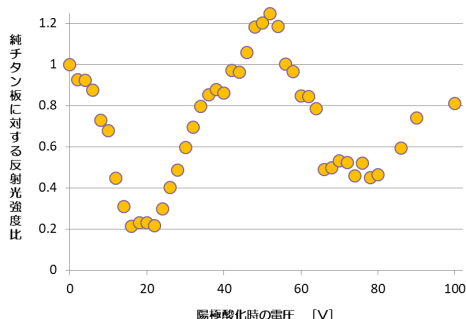


図14 Na灯照射時の反射光の測光結果

照射する光を単色光（Na灯）に変えたときも、白色光と同様に明暗の規則的な繰り返しが見られた（図14）。単色光を照射したときにこのような明暗の規則的な繰り返しが見られるということは、生徒が授業時に実物を観察し、干渉の理論式と直接比較しながら議論することができるという点で重要といえる。

6. 異なる膜厚の酸化膜を組み合わせた多色コートの実現

（1）目的と意義

高等学校の実験には、魅力のある探求的な目標設定が望ましい¹⁰⁾。今回企画する生徒実験の総括的な目標に「オリジナル酸化チタンプレートの製作」を導入したい。これを実現するには、発色の美しさとともに、酸化膜の境界線を明瞭な直線で仕上げるこ

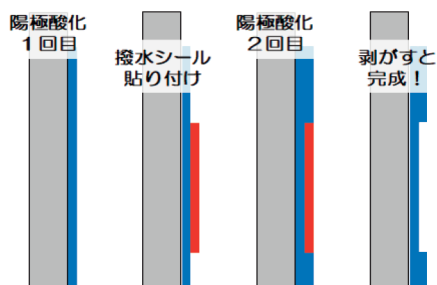


図15 多色コートの実験の手順

とが必要となる。予備実験の際に指摘した「境界線のぼやけ」を解決し、異なる膜厚の酸化膜を組み合わせた多色コートを実現したい。

（2）実験方法

撥水加工されたシールを使い、1回目の酸化膜を2回目の酸化から守る方法を考案した。実験手順を図15に示す。実験に使うシールは紙製を除き、ビニル樹脂製のものを数種類用意した。

（3）実験結果と考察

図16に失敗例を示す。粘着が弱いと、溶液に浸した部分が剥がれ出したり粘着部分に溶液が浸み込んだり、シールを貼り付けた領域に2回目の酸化が浸食していることがわかる。逆に粘着が強いと剥がすときに粘着成分が残り、綺麗に剥がせない。図17には成功例を示す。図書室の本を汚れなど



図16 多色コートの失敗例



図17 多色コートの成功例



図18 多色コート成功例（文字）

から保護するブクコートフィルム（ポリ塩化ビニル製）を試すと、境界線が比較的明瞭に現れた。ただ、貼り付けが不十分な場合や一度剥がして貼り直した場合は、溶液の侵み込みが見られた。剥がす前に十分乾かすことも必要と思われる。

文字と数字に限定はされるが、既製品だとDAISOのアルファベットシール（図18）と数字シールが使いやすい。

7. 今後の展望

現時点における本研究の大きな成果は、チタンの酸化膜に現れる薄膜干渉色が陽極酸化の低電圧領域（0-40V）において反射防止膜と同様の規則的な明暗変化をみせることが確認されたことである。これは陽極酸化が当初期待した通りの「薄膜干渉を直感的に理解することが可能な教材」となり得ることを表している。

一方、高電圧領域（50V以上）の理論値との乖離や発色の不一致など、解決すべき課題も多い。今後はこれらの問題の解決を中心に、研究を継続していきたい。

謝辞

研究の評価に際し、純チタンの発色板サンプルを無償提供していただいた（株）中野科学第二製造部の鈴木賢課長に感謝申し上げます。また、本研究の遂行にあたり研究助成をいただいた公益財団法人下中記念財団にも多大なる感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 國友正和他「物理」（数研出版） p.187 2014年
- 2) 高木堅志郎他「物理」（啓林館） p.205 2013年
- 3) 佐藤文隆他「物理」（実教出版） p.168 2014年
- 4) 三浦 登他「物理」（東京書籍） p.174 2014年
- 5) 中村英二他「高等学校物理」（第一学習社） p.151 2014年
- 6) 茂木孝浩「干渉の条件式を満たす単層反射防止膜教材の開発」（応用物理学会『応用物理教育』42巻1号） p.1-6 2018年
- 7) 茂木孝浩「光学薄膜教材の開発に関する研究」（群馬大学修士論文）2018年
- 8) 武村 厚「チタン系真空材料の特性と課題」（日本真空学会機関誌『真空』49巻6号） p.339-342 2006年
- 9) 藤井宏樹他「微小面による薄膜干渉現象を考慮したチタン酸化皮膜の色表現」（電子情報通信学会論文誌『D (web)』J102-D巻6号） p.464-472 2019年
- 10) 茂木孝浩『比熱の測定実験を「分銅」が劇的に変える！』（平成29年度全国理科教育大会予稿集） 2017年



茂木 孝浩先生
(もてぎ たかひろ)

<略歴>

- 1976年 4月 群馬県生まれ
1999年 3月 東北大学理学部 卒業
同年 4月 群馬県立下仁田高等学校 勤務
2004年 4月 群馬県立桐生高等学校 勤務
2010年 4月 群馬県立前橋女子高等学校 勤務
2018年 3月 群馬大学大学院教育学研究科
修士課程修了（派遣）
同年 4月 群馬県立富岡高等学校 勤務
現在に至る

<主な研究歴>

- 2010年
・紫外線カメラの使い方を検索する（第38回関東理科研究発表大会）
・空き缶サイズの人工衛星（日本物理学会「大学の物理教育」vol. 16 no. 3）
2011年
・厚紙で重心を求めよう／BeeSPIを用いた重力加速度の測定方法（第41回関東理科研究発表大会）
2016年
・薄膜干渉分野における反射防止膜（ARコート）の教材利用（平成28年度全国理科教育大会「日本理化学協会研究紀要」第48巻）
2017年
・物理基礎の授業における科学的な探求の

能力の育成に関する事例的研究（臨床教科教育学会誌」第17巻第1号）

- ・比熱の測定実験を分銅が劇的に変える！（平成29年度全国理科教育大会）

2018年

- ・干渉の条件式を満たす単層反射防止膜教材の開発（応用物理学会「応用物理教育」42巻1号）

<勤務校>

群馬県立富岡高等学校

〒370-2343 群馬県富岡市七日市1425-1

電話 0274-63-0053