

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

【要約】薄膜干渉の原理は多くの光学製品に応用されている。薄膜干渉の実験教材といえはしゃぼん玉が有名だが、今回は陽極酸化による「チタンの酸化膜」を実験教材に取り入れる方法を検討した。その結果、直流安定化電源を用いると比較的に理論通りの発色を実現することができた。特に高電圧を用いたときには、干渉色の多彩な変化の様子や、単色光照射時の膜厚増加に伴う明暗変化の様子が観察された。得られた知見をもとに、簡単かつ安全な演示実験の方法を考案し、授業中に実践した。また、演示実験の動画を作成し、成果を各方面に報告した。

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言える。

薄膜干渉を学習するための実験教材と言うと、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、しゃぼん玉の膜厚 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言わざるを得ない。

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新規教材を開発し、各種研修会や研究大会などの折りに報告した。反射防止膜教材は膜厚が一定不変で、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であり日本の光学技術の高さを実感できる教材でもある。その反面、これらの教材は光学薄膜が事前に付加されているため、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素材なのか、判別できないという課題もあった。

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（温度）や陽極酸化（水の電気分解）（電圧）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言える。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もほとんどない。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（50 mm×100 mm，厚さ 5 mm）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。加熱点に近い中心部ほど酸化膜が厚く、酸化膜の厚さの変化による連続的な干渉模様が簡単に見られた。

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には、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 秒程度など）が必要と言える。



図 1 加熱酸化による発色
(円の中心付近より赤、黄、青の発色)

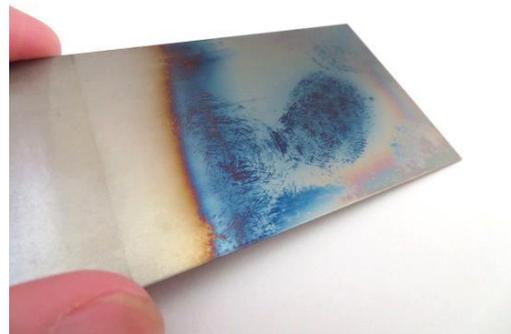


図 2 加熱酸化時の指紋の残留
(右側より加熱)

3. 陽極酸化（予備実験）

図 3 に陽極酸化装置の概要、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、陽極の位置を固定し、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 0-18 V，島津製作所）」「同 PA18-5B（DC 0-18 V，TEXIO）」「角形乾電池 9.0 V 数個」を用意し、単独または組み合わせにより、最大電圧 DC 72 V をかけられるようにした。

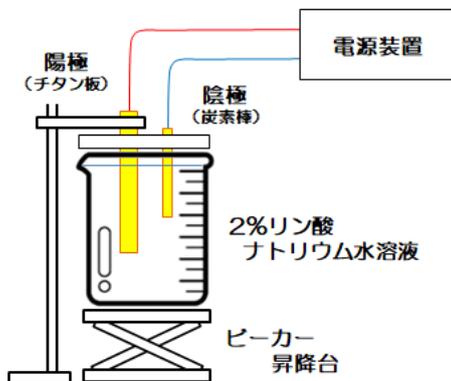


図 3 陽極酸化装置



図 4 陽極酸化装置（実際）

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、同様の手順で36Vを加えた。電圧を増加させるごとに膜厚も変化し、干渉色が変わることが確認された。図5に示すとおり、陽極酸化による発色は単純な加熱酸化による発色と比較すると、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。

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見られた。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難しい。

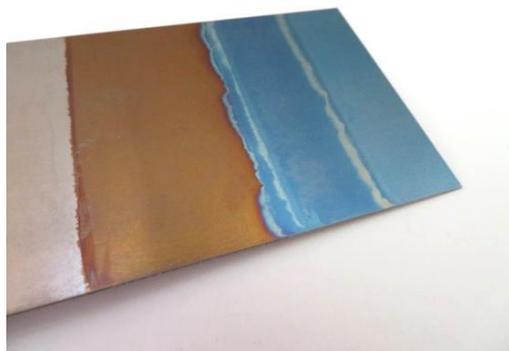


図5 陽極酸化による発色
(電圧は左側から順に 12V, 24V, 36V)

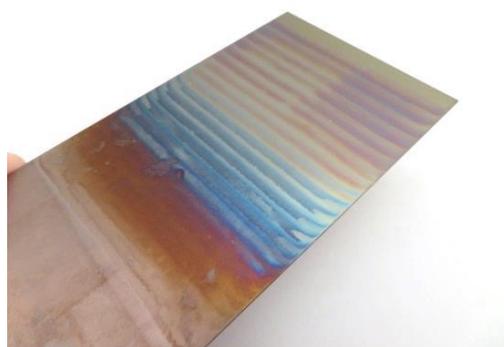


図6 陽極酸化による発色
(電圧は左側から 2V, 4V, 6V, …, 48V)

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、当面の目標は以下のとおりとする。

- (1) 高電圧の直流安定化電源による正確な発色の実現
- (2) 膜厚の異なる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. 高電圧の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) 高電圧の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 DC 100 V 以上の高電圧の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 0-160 V）を購入し、使用することにした。

(3) チタン板の変更

1000 mm×1000 mm×5 mm の純チタン板を新規に購入し、1 枚の大きさが 25 mm×100 mm になるように切断加工をお願いした。両面にビニルコートが貼られ、皮脂による汚れがほぼない状態が維持されているので、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 2.0 V から 2.0 V 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とおり。

- 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 0 にする。
- 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（図 3、図 4）を基本に、前述の電源装置を新たに導入し、陰極を炭素棒から陽極と同じチタン板に変え、両極板の安定性を高めるべくミノムシクリップを目玉クリップに変更した（図 7）。

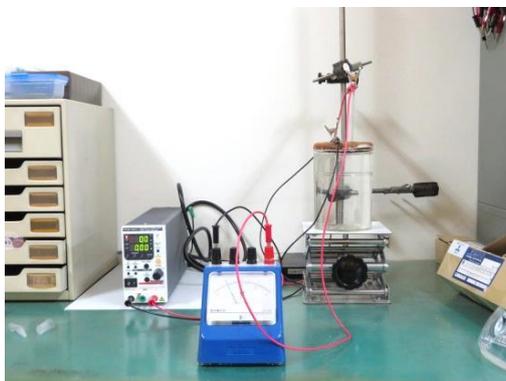


図 7 現在の陽極酸化装置

(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中に 0.00 A もしくは 0.01 A 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。

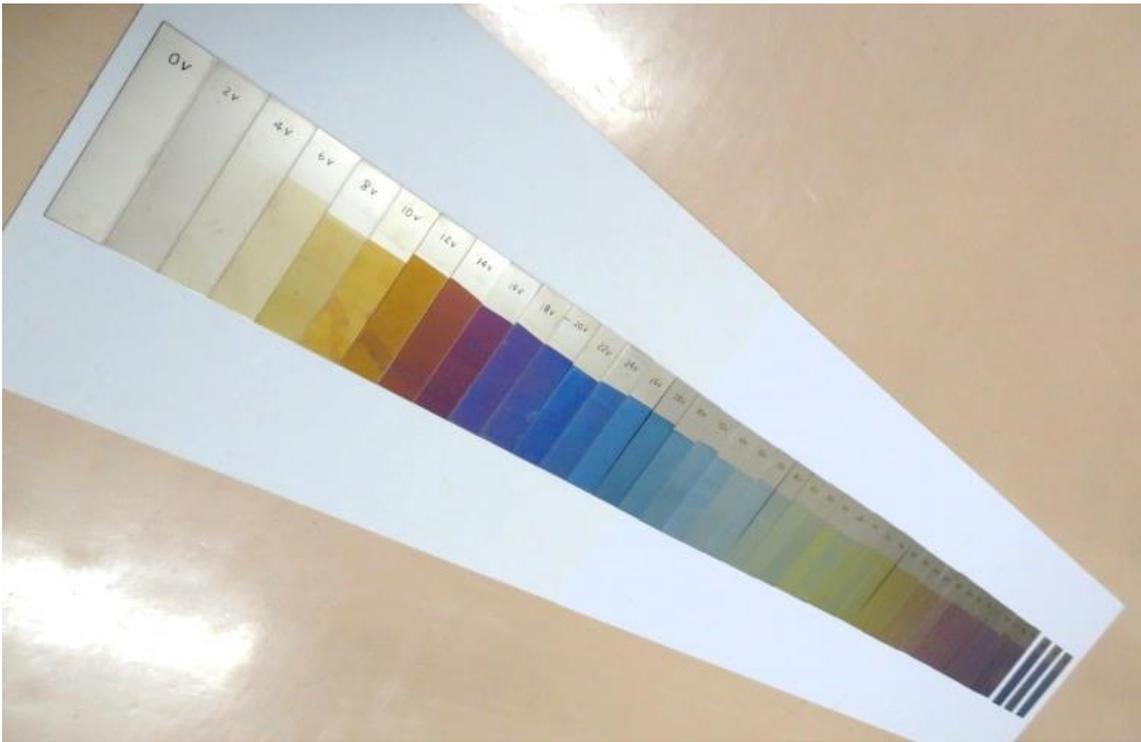


図8 酸化膜が付いたチタン板一式（手前から 0V, 2V, …, 80V と 86V, 90V, 100V）

(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、最初の一枚が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。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）によるぼやけの可能性が高いと推定される。



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）

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。発色板の撮影の様子を図 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 5000 pix 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言える。電圧 0-40 V 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 50 V 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ものと思われる。



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)

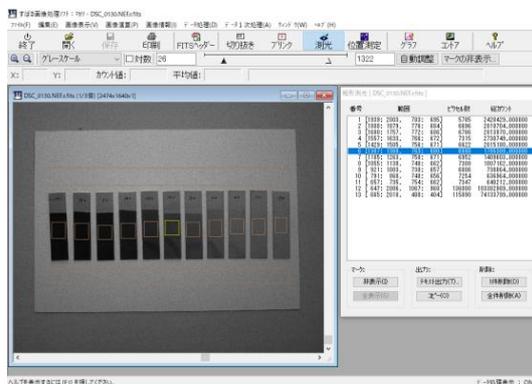


図 12 Makali'i の測光画面

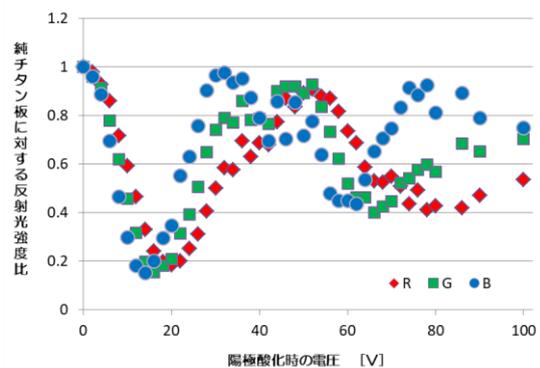


図 13 白色光照射時の反射光の測光結果

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である。

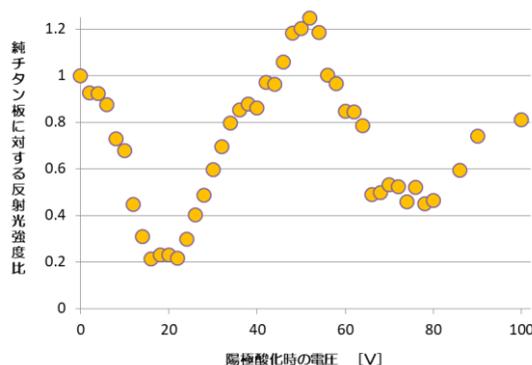


図 14 Na 灯照射時の反射光の測光結果

6. 膜厚の異なる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、魅力のある探究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に仕上げることが必要となる。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しみ込んだり、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から保護するブックコートフィルム（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。同様に、市販（DAISO）のアルファベットシールを用いた場合

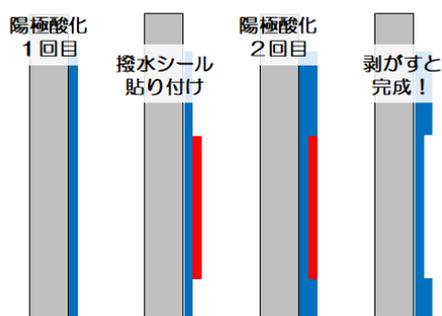


図 15 多色コートの実験の手順



図 16 多色コートの失敗例

にも良好な結果が得られた (図 18)。ただし、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、溶液の浸み込みが見られた。1 回目の陽極酸化のあと、チタン板を入念に乾かすことが成功の秘訣だと思われる。

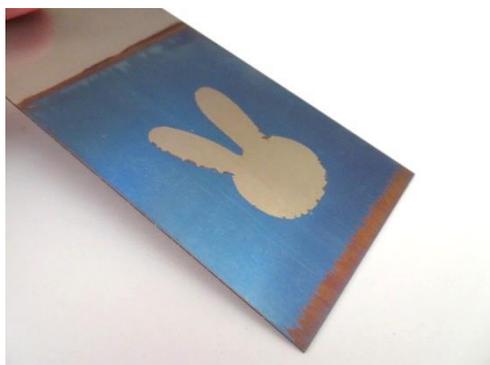


図 17 多色コート成功例



図 18 多色コート成功例 (文字)

7. 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

(1) 目的と意義

実際、現場の授業を想定すると、薄膜干渉の学習に長時間割り当てることは難しい。短い時間に実施可能な演示実験なら、相当の需要が見込まれる。演示実験を動画にしておけば、安全性の確保とともに、配信可能なコンテンツとしても成立すると思われる。

(2) 実験方法

発色の様子が見やすいように溶液の入れ物を浅いものに変更し、図 19 のように、陽極板と陰極板を隣り合うように配置する。このように配置しても実験時に溶液が飛び散るなどの危険はない。光源は、白色光と Na 灯の両方を準備し、事前に実験の様子を動画撮影しておいた。

実際の授業時には白色光 (教室の蛍光灯か屋外の光) の下で演示実験を行う。発色の変化を再確認する際には、撮影しておいた動画を見せる。動画の場合はくり返し観察したり、一時停止して説明を加えたりできる。Na 灯下の動画 (図 20) を使うと、色の変化が明暗の規則的な変化になり、理論との整合性を確認することが可能となる。

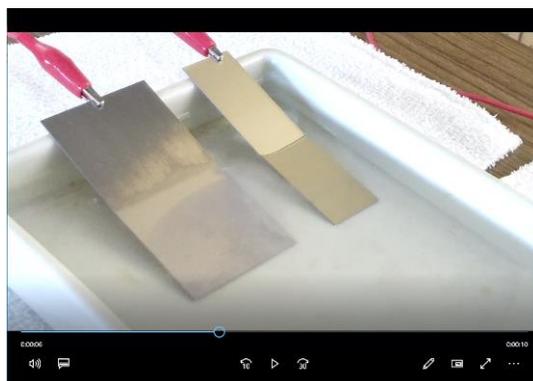


図 19 演示実験の動画切り出し・白色灯
(右側：陽極 左側：陰極)



図 20 演示実験の動画切り出し・Na 灯（左側：陽極が明るい 右側：陽極が暗い）

(3) 実験結果と考察

電源を入れると、陰極の表面から水素の気泡が一齐に発生し、陽極の表面が様々な色に変化していく様子が良くわかる。この演示実験を実際に生徒に観察してもらうには、実験装置の説明も含めると 5 分程度かかった。演示実験そのものにかかる時間は 10 秒～30 秒程度と短かった。

8. 今後の課題と展望

現時点における本研究の最大の成果は、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、50V 以上の高電圧領域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。解決策としては、現在、通電時の電気抵抗値に注目している。今後は、過電流を流さず、かつ速やかに高電圧をかけられる適切な電気抵抗値を探りたい。

一方、授業にとりいれることを視野に、オリジナル酸化チタンプレートの製作実験と陽極酸化の演示実験を考案した。後者は動画撮影を行い、演示実験と動画を組み合わせた授業実践も実施した。新型コロナウイルスの感染防止により各種研修会等が制限される現在だが、状況の改善を見ながらこの演示実験と動画を広く紹介し、実験に関する意見を募りたい。また、最初に設定した研究目的の中では「物理と化学のクロスカリキュラム授業の開発」に取り組むことができなかった。こちらも将来的な課題として検討していきたい。

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を申し上げます。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を申し上げます。

【参考文献】

- 1) 國友正和他：物理，p. 187（数研出版，2014）.
- 2) 高木堅志郎他：物理，p. 205（啓林館，2013）.
- 3) 佐藤文隆他：物理，p. 168（実教出版，2014）.

- 4) 三浦登他：物理，p. 174（東京書籍，2014）.
- 5) 中村英二他：高等学校物理，p. 151（第一学習社，2014）.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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



茂木 孝浩
(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 県立下仁田高等学校勤務
- 2004 年 4 月 県立桐生高等学校勤務
- 2010 年 4 月 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 県立富岡高等学校勤務

<主な研究歴>

- 2010 年
 - ・赤外線カメラの使い方を模索する（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究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）

2021 年

- ・薄膜干渉分野におけるチタンの陽極酸化の教材化（令和 3 年度全国理科教育大会）
- ・N 個の電気抵抗を繋いだときの抵抗値は何通り？（第 50 回関東理科研究発表大会）

2022 年

- ・センター試験の過去問「熱力学の謎問題」の謎を解く（令和 4 年度全国理科教育大会）
- ・探究的なコンデンサーの静電容量測定（第 51 回関東理科研究発表大会）

<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