

チタン陽極酸化での色の変化と酸化被膜形成

静岡県立清水東高等学校

自然科学部化学班 2年 中村隼 加茂修弥 望月潤人

1 序論・研究の目的

チタンの陽極酸化とは、チタン板を陽極、アルミニウム板などの金属板を陰極として、シュウ酸水溶液やリン酸水溶液(以下電解液と称する)などの中で回路を作り、電流を流す操作である。陽極酸化をすると、チタン板の表面で水とチタンが反応し、酸化チタンが膜状に形成される(以下酸化被膜と称する)。酸化被膜が形成されると、チタン板表面で反射した光と被膜の表面で反射した光との間で経路差が生じ、光の干渉が起こることで、チタン板に色が現れる。(文献(1))

一般に光の干渉により強められる波長とチタン板の色は、酸化被膜の厚さによって変化することが知られている。

本研究では、陽極酸化に関わると考えた「電流を流し続ける時間」「電解液の濃度」「加える電圧の大きさ」の3つの条件を変えることによる色の変化と酸化被膜の形成への影響について調査した。

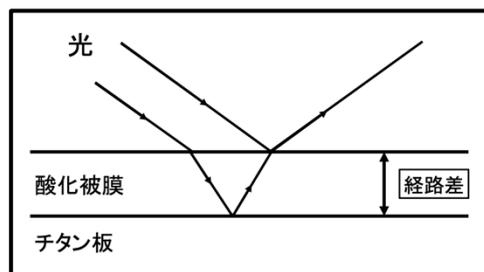


図1 被膜表面での光の干渉モデル

2 実験方法

本研究で扱ったチタン板は、陽極酸化をする前に、研磨剤 TCP-08(三菱ガス化学製)を用いて化学研磨処理を施した。チタン板を陽極、アルミニウム板を陰極にして、シュウ酸水溶液を電解液に用い陽極酸化を行った。

作成したチタン板の吸光度を、静岡大学近藤研究室にご協力いただいて日本分光製の分光光度計 V-570 を用いて、200nm~2500nm の波長範囲で測定した。

「Ⅰ. 電流を流し続ける時間」「Ⅱ. 電解液の濃度」「Ⅲ. 加える電圧の大きさ」の3つの条件をそれぞれ変化させて陽極酸化をする実験Ⅰ~Ⅲを行った。

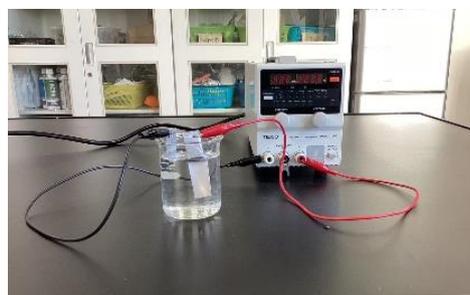


写真1 陽極酸化の様子

(電源装置の正極にTi板、負極にAl板を接続し、シュウ酸水溶液内中で陽極酸化)

3 実験Ⅰ <電流を流し続ける時間の違いによる色の変化と酸化被膜形成への影響>

(1) 方法

電解液の濃度を 0.30mol/L、電圧の大きさを 20V に統一して、20V に設定してから電流を流し続ける時間を 15秒、45秒、90秒、300秒に変えて陽極酸化を行った。その後、4枚のチタン板の吸光度を測定した。

(2) 結果

4枚のチタン板は同じ青色を示し(写真2)、それぞれほとんど同じ波長の光を吸収した(図2)。

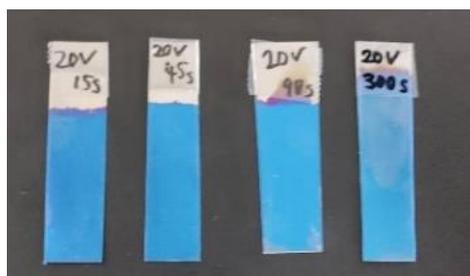


写真2 陽極酸化させたチタン板

(3) 考察

チタン板は電源装置を 20V に設定した瞬間に青色になり、その後電流を流し続けても色は変化しなかった。また、スペクトルはほとんど一致したことから、電流を流し続ける時間を変えても色の変化と酸化被膜形成にはあまり影響しなかったことが分かる。これは、酸化被膜形成に伴い、反応物である水とチタンの間にある程度距離ができ、酸化チタンの生成 ($\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) (文献(2)) がされにくくなったためだと考えた。このことから、酸化被膜には絶縁性があるため、膜厚は電圧に対応して決定され、電流をそれ以上の時間流しても酸化被膜が形成されないと考えられる。

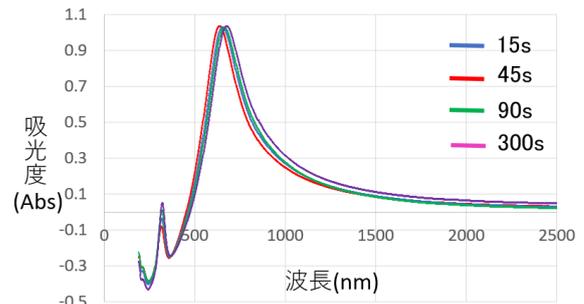


図2 吸光度測定の結果

4 実験Ⅱ <電解液の濃度の違いによる色の変化と酸化被膜形成への影響>

(1) 方法

加える電圧の大きさを 20V、電圧を 20V に設定してから電流を流し続ける時間を 15 秒に統一して、電解液とするシュウ酸水溶液の濃度をそれぞれ 0.30mol/L、0.60mol/L、0.90mol/L に変えて陽極酸化を行った。その後、3 枚のチタン板の吸光度を測定した。

(2) 結果

3 枚のチタン板は同じ青色を示し(写真3)、それぞれほとんど同じ波長の光を吸収した(図3)。

(3) 考察

チタンは水の分解で発生する酸素と反応する。そのため、電解質の役割は水の分解を促進するために通電性を上げることである。よって、電解液の濃度を変えても反応に影響しないため色の変化と酸化被膜形成にはあまり影響しなかったことが分かった。

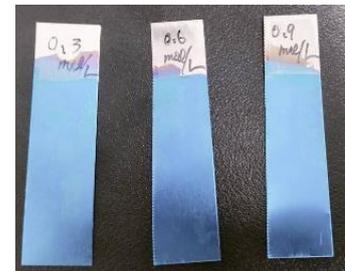


写真3 陽極酸化させたチタン板

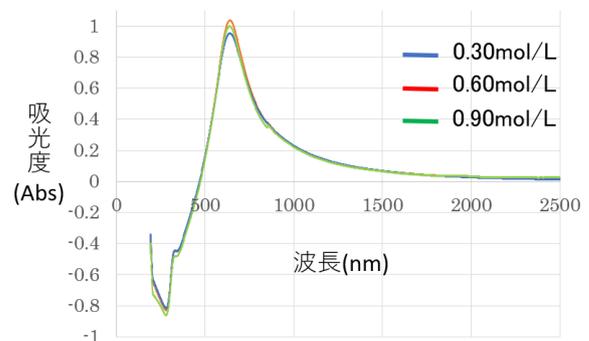


図3 吸光度測定の結果

5 実験Ⅲ <加える電圧による色の変化と酸化被膜形成への影響>

(1) 方法

電解液の濃度を 0.30mol/L、電圧を設定してから電流を流し続ける時間を 15 秒に統一して、加える電圧を 0V~110V まで、5V ずつ変えて陽極酸化を行った。その後、それぞれのチタン板の吸光度を測定した。

(2) 結果

写真4は左からそれぞれ 0V、5V、10V、…、110V のチタン板の色の変化の様子である。また、図4の吸収スペクトルのグラフから、「① 高電圧を加えたチタン板ほど、吸収のピークは長波長側で見られた」「②約 20V ごとに約 300nm 付近から新たなピークが発生した」という結果が得られた。



写真4 陽極酸化させたチタン板 (左から0V、5V、10V…と5V間隔で並んでいる)

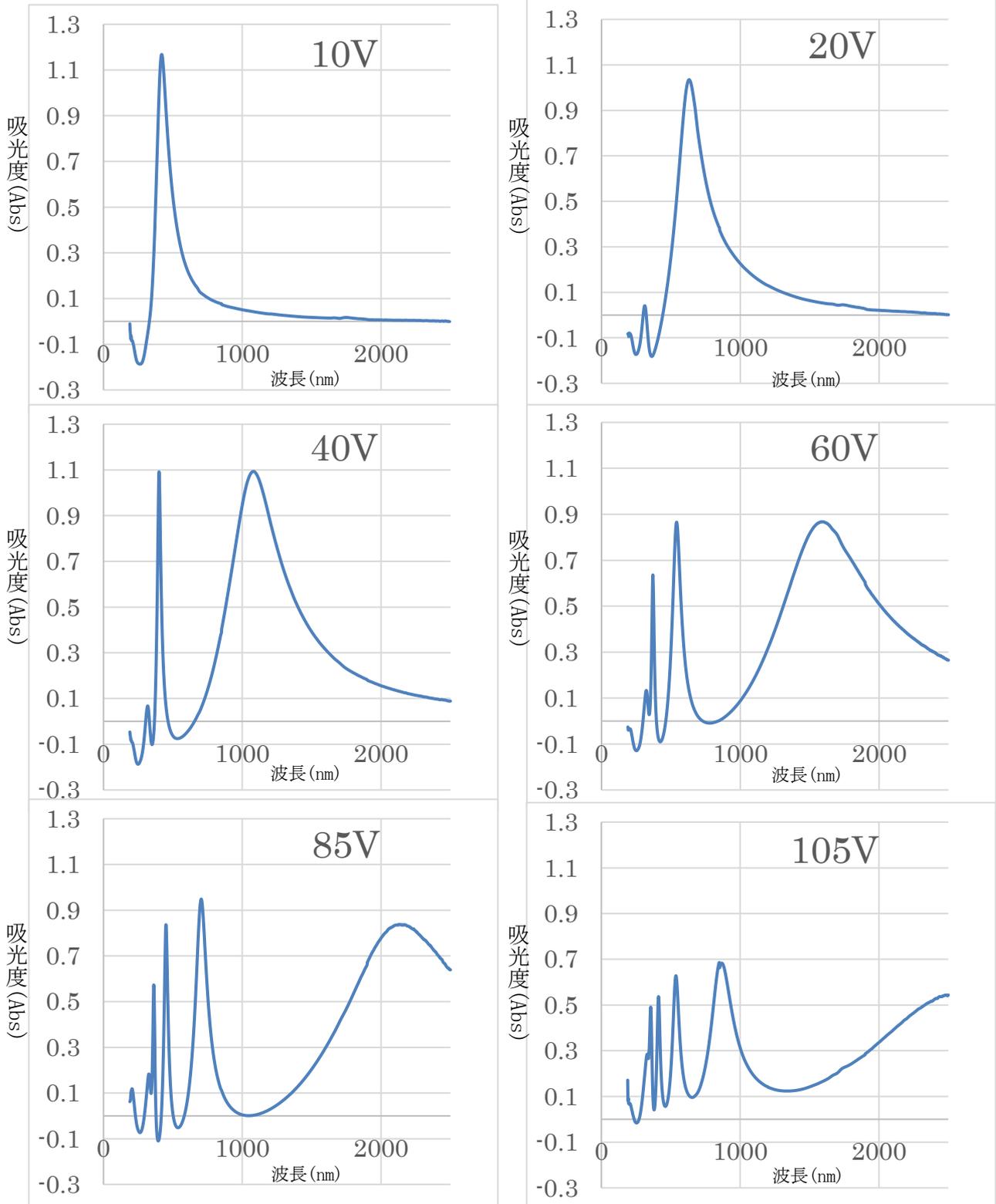


図4 吸光度測定の結果

(3) 考察

結果①「高電圧を加えたチタン板ほど、吸収のピークが長波長側で見られた」ことを光の干渉の式($2nd = m\lambda$)を用いて考察する。この式において、屈折率 n と 0 以上の整数 m が一定であることより、波長 λ の値が大きくなるにつれて、膜厚 d の値が大きくなっていく。つまり、高電圧をかけるほど酸化被膜が厚くなることで酸化被膜表面での光の干渉によって強まる光の波長が変わり、様々な色が見られたと考えた。

結果②「約 20V ごとに約 300nm 付近から新たなピークが発生した」理由について、仮説(1)「膜厚が大きくなることで、短波長側の光が弱められている」を立てた。仮説(1)を、弱め合う光の干渉の式($2nd = m\lambda$)から検証を行った。光は酸化被膜表面で固定端反射、チタン板表面で自由端反射するものとする。(文献(3))

検証：光の干渉の式の n には anatase 型酸化チタンの屈折率 2.52 (文献(4)(5))、 m には 1 つのグラフで複数のピークが見られた際に長波長側から何番目に現れたピークか、 λ には実験Ⅲの結果でピークを示した波長を代入した。代入する m と λ の値の関係を表 1 に示す。

予想：同じ電圧を加えたチタン板の各ピークから算出される膜厚 d の値は一致する。

検証結果(表 2)：同じ電圧の中で値を見ると、例えば 85V の中でも、423.4nm、279.4nm…のように値のばらつきがあり、一致した膜厚の値は得られなかった。しかし、電圧ごとの値を見ると、算出した膜厚の値は確かに増加傾向にあることが分かった。

仮説(1)が正しいと判断できなかったため、次に仮説(2)「酸化被膜は多層構造となっている」を立てた。酸化被膜の層ができていると仮定すると、光が層の表面で反射することで、短波長の光の吸収が再び見られることが説明できる。また、酸化被膜自体の厚さは大きくなっているため、ピークを示す波長が推移する現象も見られる。このとき、2層目の膜が厚くなるとすれば、経路差が大きくなるため、どのピークの推移も厚くなった層の分だけ等しく移動するはずである。しかし、実際のデータ(表 1 を参照)を見ると 1 番目のピーク間での波長の推移と後のピークの推移が一致していないため、仮説(2)は実際の実験結果と矛盾していることが分かる。今後も他の要因の影響も含めた上で、これらの仮説について深く考察する必要がある。

<まとめ>結果②より、新たなピークが約 300nm 付近から約 20V ごとに発生し、これが可視光範囲に移動していくことで、写真 4 のように異なる電圧で似た色が繰り返して見られたと考えられる(例:10V, 50V, 90V の黄色など)。さらに結果①を踏まえると、そのピークも推移しているため、チタンには周期的な色の変化が見られていると考えることができた。

6 色の予想

(1) 検証の目的

チタン板の色相を数値化した RGB 値は赤、緑、青のそれぞれの色をスペクトル上で表したものと、実験Ⅲの結果で得られたスペクトルの積で決まる。実験Ⅲの結果で得られたピークの波長の推

表 1 各電圧における m と λ の関係 (nm)

$m \setminus V$	10	20	40	60	85	105
1	330	632	1080	1594	2134	/
2		312	400	542	704	850
3			318	370	450	538
4				322	362	412
5					326	356
6						330

表 2 算出された膜厚の値 (nm)

$m \setminus V$	10	20	40	60	85	105
1	83.3	125.4	214.3	316.3	423.4	/
2		123.8	158.7	215.1	279.4	346.0
3			189.3	220.2	267.9	322.6
4				255.6	287.3	330.2
5					323.4	355.2
6						392.9

移を見るために、横軸は電圧、縦軸はピークを示した波長のグラフ(図5)を示した。その結果、いずれのピークの推移も一次関数のように推移していることがわかる。そのため、チタンの色が周期的に変化するという考察結果を前提とし、RGB値の赤、緑、青のそれぞれの値と実験Ⅲで得られたスペクトルの積が連続的に変化していることから、色の予想が可能ではないかと考え、色の予想を行った。(文献(6))

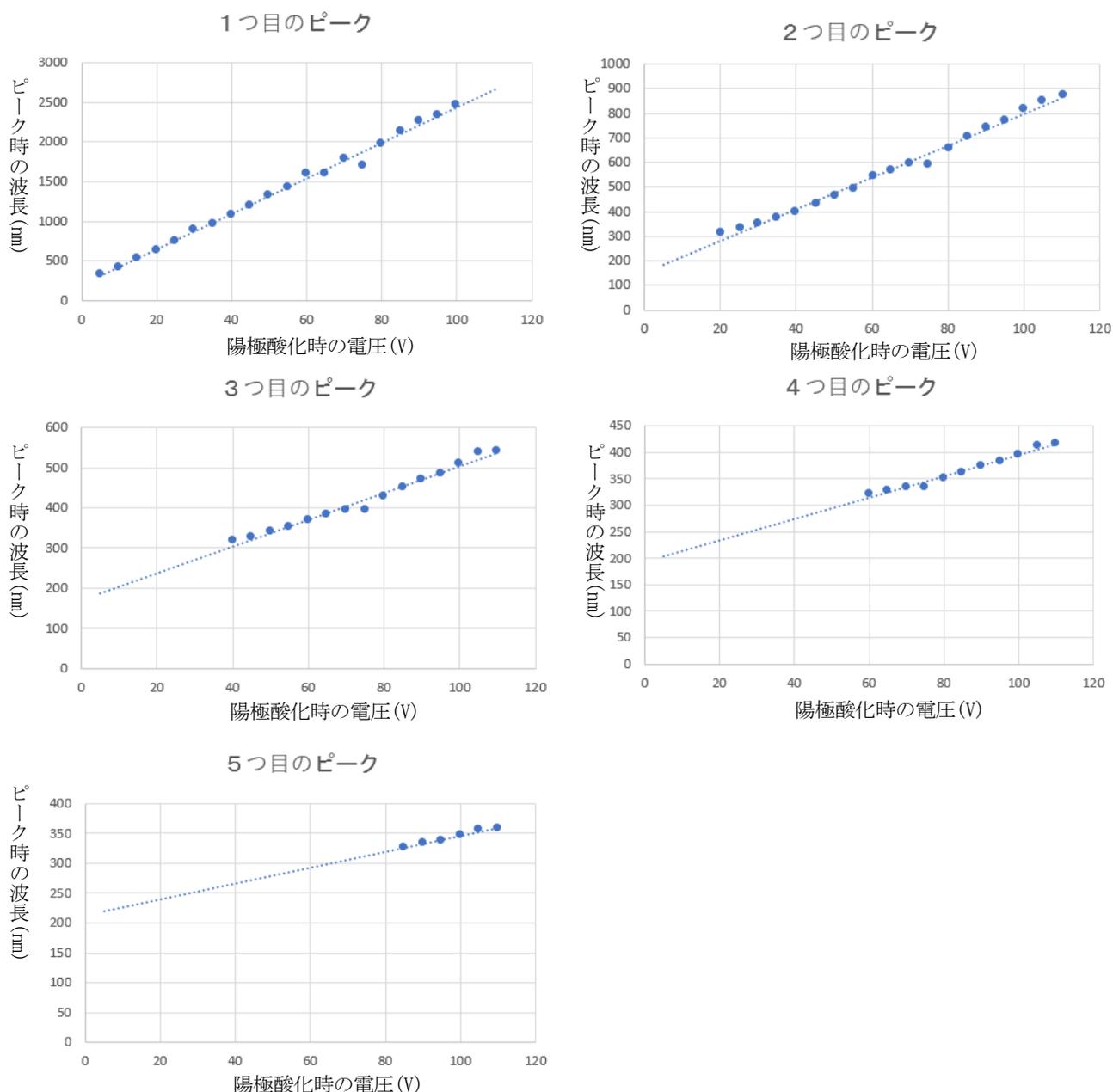


図5 ピークの推移

(2) 検証方法

実験Ⅲで陽極酸化を行ったチタン板のRGBを色彩ヘルパー(Replicant Software製)を用いて測定した。得られたRGB値のそれぞれの推移の様子をExcelの近似曲線で数式に表して、電圧を代入するとRGB値が得られるプログラムを作成した。本検証では、実験Ⅲで作成していない17V、37V、57Vのチタン板の色を予想した後、確認のために実際にその電圧でチタン板を陽極酸化して、両者の色を比べた。



図6 予想した色

(3) 検証結果

予想した色と実際の色は概ね一致した(図6, 写真5)。そのため、色の予想の手順は間違っていなかったと言える。今後も色の予想に関して多くのデータを集めたい。



写真5 実際に陽極酸化したチタン板

7 研究のまとめ

実験ⅠとⅡから、「電流を流す時間」と「電解液の濃度」は色の変化に影響しないことが分かった。また、実験Ⅲから、「電圧の大きさ」を変えることが色の変化や酸化被膜形成に大きく影響することが分かった。そして、新たな吸収のピークが現れることで周期性を持った色の変化が見られることが分かった。最後に、この周期性をもとにしてRGB値を利用し、電圧の大きさからチタン板の色を予想することができた。

8 反省と今後の課題

実験Ⅲの結果において、約20Vごとに新たなピークが現れたと述べたが、新たなピークが出現する正確な電圧を、1V毎など間隔を細かくして陽極酸化を行うことで調べたい。また、約20V毎に新たなピークが現れたという結果が得られた。その点について考察では、光の干渉の式を用いて、複数のピークが現れた理由に関する2つの仮説を立てた。しかし、酸化被膜の膜厚が極めて小さいため、新たなピークが約20V毎に現れたことの考察を深めることが難しかった。今後はこの点に関して正弦波の式から計算によって光の干渉の仕方を求めることで深めていきたい。実験Ⅲをもとにした色の予想について、現時点では17V、37V、57Vの電圧を加えた3つのパターンのみでしか検証していない。また、37Vの電圧を加えたチタン板の実際の色と予想した色が少し異なった。そのため、より多くのパターンについて調べ、私たちが考えた色の予想の方法について再考していきたい。

9 参考文献

- (1) 「チタンの陽極酸化」 大中隆 著 J-STAGE 35巻 1998年
- (2) 「チタンの陽極酸化に及ぼす表面状態の影響」 北山司郎ほか 著 鉄と鋼 第77年(1991)第7号
- (3) 「薄膜による干渉」 わかりやすい高校物理の部屋 <https://wakariyasui.sakura.ne.jp>
- (4) 「二酸化チタンの粒子形状と機能性材料としての応用」 磯部薫 著 J. Jpn. Soc. Color Mater., 88 [3], 67-72(2015)
- (5) 「光触媒と環境」 藤嶋昭 著 応用物理学会 1999
- (6) 「Physically Meaningful Rendering using Tristimulus Colours」 Johannes Mengほか 著 2015

10 謝辞

本研究にあたり、静岡大学FSS活動において多くの御指導と御支援をいただいた静岡大学理学部近藤満教授に感謝いたします。また、陽極酸化に関する資料を提供していただいた元東京工業大学附属科学技術高等学校教諭 森安勝様、化学研磨剤の提供をくださった三菱ガス化学株式会社様、そして本校にて多くの御指導と御支援をいただいた自然科学部化学班顧問 京田慎一先生、齊藤裕美先生など、研究に御協力してくださった全ての皆様に深くお礼申し上げます。