

ビスマス溶融体中の結晶生成時に見られる温度変化と 陽極酸化法による構造色の制御に関する実験的研究

後藤創紀¹⁾, 中野英之²⁾

1) 京都教育大学教育学部 rik31190@kyokyo-u.ac.jp

2) 京都教育大学理学科 hnakano@kyokyo-u.ac.jp

キーワード：ビスマス，サーモグラフィー，構造色，過冷却，陽極酸化法

(受付：2017年2月14日)

I. はじめに

ビスマスはその骸晶や構造色の美しさから近年人気の高まっている金属である(図1)。大きく美しい構造色を呈するビスマス結晶は市場でも高値で取引がなされている。ビスマスは融点が271℃と低く、市販のビスマスチップを融解させて比較的容易に結晶を生成させることが可能である。しかし、一般的に普及しているこれまでの方法では大きなビスマスの結晶を生成させることは必ずしも容易ではなかった。

そこで著者らは、ビスマスの溶融体から大きなビスマスの結晶を生成させる方法として、ゼムクリップをビスマス溶融体に核として投入して大きなビスマスの結晶を生成させる方法「核投入法」を考案した(後藤ほか, 2017)。さらに、ビスマス溶融体中で生成された結晶を取り出した後に水中に投入して酸素の供給を遮断することにより、ビスマス結晶の構造色をある程度コントロールすることも可能になった。

著者らが考案した方法(後藤ほか, 2017)で、なぜ大きなビスマスの結晶を生成させることができるのだろうか。核となるものを投入することにより急激な結晶成長が起きたことは間違いのないことと思われるが、詳細はまだ明らかになっていない。さらに、構造色のコントロール方法についても、構造色の着色はビスマス溶融体からビスマス結晶を取り出した後の数十秒と短時間で完了してしまうため、水中に投入するタイミングを見計らうことも難しい。より構造色をコントロールしやすい方法の確立が望まれるところである。

本研究では、この2点を明らかにするために、赤外線サーモグラフィーを用いたビスマス結晶生成時のビスマス溶融体の温度変化の測定を行うとともに、陽極酸化法を用いた構造色の制御方法について検討を行った。



図1 ビスマスの結晶

II. ビスマス溶融体中の結晶生成時に見られる温度変化

後藤ほか(2017)では、ステンレス製の計量カップにビスマスチップを入れて加熱・溶融させ、ビスマス溶融体にゼムクリップを投入することによりビスマスの結晶を生成させ

る。これまでの研究で、放射温度計を用いてビスマス溶融体の表面温度を測定したことがあった。この時、ゼムクリップ付近に生成した結晶の温度が周囲のビスマス溶融体に比べて急激に上昇することが確認できた。この温度変化の詳細を捉えるため、赤外線サーモグラフィを用いた温度の測定をおこなうことにした。

赤外線サーモグラフィは NDT アドヴァンス社の TI160 を使用した。使用した赤外線サーモグラフィでは最大で 300 ℃まで測定でき、附属の画像処理ソフトを用いて詳細な解析を行うことができる。

ステンレス製の計量カップにビスマスチップを入れ、加熱・溶融させた後、ステンレス製計量カップ内のビスマス溶融体の温度変化を測定した結果を図 2 に示す。「核なし」は、ゼムクリップを投入しない場合を、「核あり」はゼムクリップを投入した場合をそれぞれ示す。ゼムクリップの投入位置を×印で示した。経過時間はゼムクリップ投入時を 0 秒として算出している。

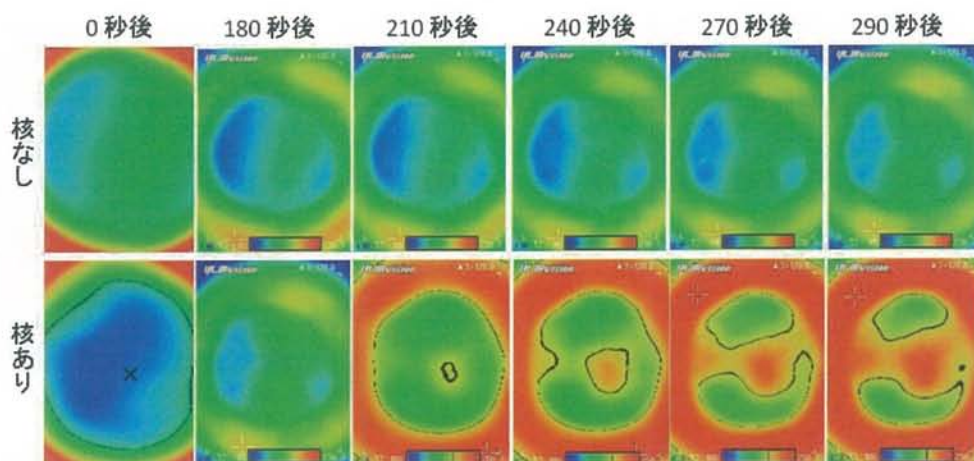


図 2 赤外線サーモグラフィを用いたビスマス溶融体表面の温度変化

核を投入しない場合、ステンレス製容器の壁面から温度が上昇している一方で、核を投入した場合は壁面だけでなく、核投入部付近から温度が上昇していくことが分かる。核投入時の核投入地点における温度変化の詳細を調べるために再度の実験を行い約 30 秒ごとの温度変化を測定した。

図 3 にその結果を示す。約 165℃のビスマス溶融体中で結晶が生成されると結晶の温度が徐々に上昇し、平衡凝固点（＝融点）付近の 271℃付近で一定に達する傾向が見られた。

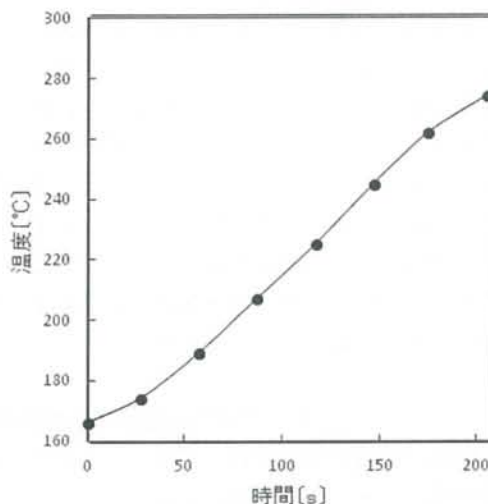


図 3 核投入時の核投入部位の温度変化

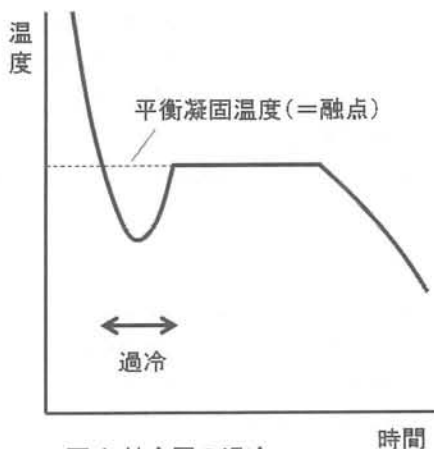


図4 純金属の過冷
(大野, 1982 を改変)

金属の凝固は平衡凝固温度(=融点)以下で開始されることが知られている。平衡凝固温度以下でも液体が存在する現象は過冷と呼ばれており、十分な量の純金属の液体を冷却すると、図4のように過冷された金属の潜熱の放出が始まり、平衡凝固温度に向かって急速に上昇する(大野, 1982)。図3で示した赤外線サーモグラフィで測定された温度上昇もこの現象を捉えていると思われる。核となるゼムクリップを過冷状態のビスマス溶融体に投入すると核の成長によりビスマスの凝固(結晶化)が促進される。その際に凝固熱が放出され平衡凝固温度まで温度が上昇したと考えられる。

図5は、ビスマス溶融体から取り出したビスマス結晶と取り出し時における溶融体の温度分布を示している。温度分布で赤く示されている部分は過冷を経て平衡凝固温度まで達している領域を示している。取り出した5cm大のビスマスの結晶は赤く記された領域と大きさがほぼ等しい。このことは、平衡凝固温度に達した領域の大きさを調べることでより取り出せる結晶の大きさも推定できるようになることを意味している。著者らのこれまでの試行では、大きな結晶を取り出すタイミングは、溶融ビスマスにゼムクリップを投入してから約7分経過後という経験的なものであった。ビスマス溶融体表面の温度を詳細に走査することにより、より大きな結晶を取り出すことができるだろう。

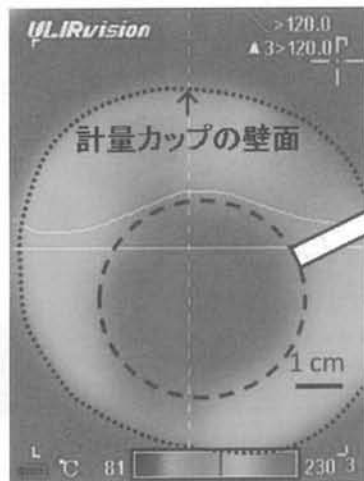


図5 ビスマス溶融体から取り出したビスマス結晶と取り出し時における溶融体の温度分布

Ⅲ. 陽極酸化法による構造色のコントロール

チタンでは腐食を防ぎ、色を付けるために陽極酸化法と呼ばれる処理を施すことが一般に行われている。ビスマスはチタンと同じように、酸化膜が形成されることにより構造色を呈することから、陽極酸化法をビスマスに応用できるのではないかと考えた。足立(2015)は、陽極酸化法はビスマスについても応用可能であることに触れている。しかしながら、ビスマスに関する実施例を先行研究で見出すことができなかったため、陽極酸化法による構造色の着色を試みることにした。

陽極酸化法とは、電気分解での陽極の反応を用いた実験方法である。電気分解において

陽極は常に酸化反応をし、陰極は還元反応が起こることになる。イオン化傾向の高い金属を陽極にすることで、陽極の金属を酸化することができる。この時、金属が酸化されやすいものであること、できた酸化膜が電解液に溶解しないこと、などの条件が満たされると、陽極において酸化膜を生成することができる。これが陽極酸化法であり、今回はチタンにおいて行われている方法を採用してビスマスの陽極酸化を行った。準備物を表 1 に、方法を以下に示す。また、実験装置の概略を図 6 に示す。

1%リン酸三ナトリウム水溶

液 300 mL を準備する。ビスマス結晶は、後藤ほか (2017) で作成されたものを使用した。後述するようにみの虫クリップを接続させるため、ビスマス結晶に付随しているゼムクリップの取手の部分に金属製ワイヤーを取り付けた。

割り箸に炭素棒とビスマス結晶に取り付けた針金を挟み、割り箸から両者が落下しないように割り箸の両端を針金で留めた。挟んだ炭素棒とビスマスが接触しないように気を付けて、リン酸水溶液中に入れる。この時、ビスマス結晶だけが溶液中に入っている状態にする。ゼムクリップや針金が水溶液と触れると別の反応をしてしまう可能性があるので注意を要する。直流電源装置の正極と陰極をそれぞれビスマス結晶に取り付けた針金と炭素棒にみの虫クリップを接続した。20 V の電圧を印加して反応の様子を見る。すでに酸化膜が形成されているビスマス結晶を実験に使用しているため、実験前に希塩酸を用いて酸化膜を取り除いた。

表 1 準備物

試薬：1%リン酸三ナトリウム水溶液 300 mL， 希塩酸 100 mL，ビスマス結晶
器具：直流電源装置，300 mL ビーカー， 100 mL ビーカー，みの虫クリップ×2， 炭素棒，金属製ワイヤー，割り箸

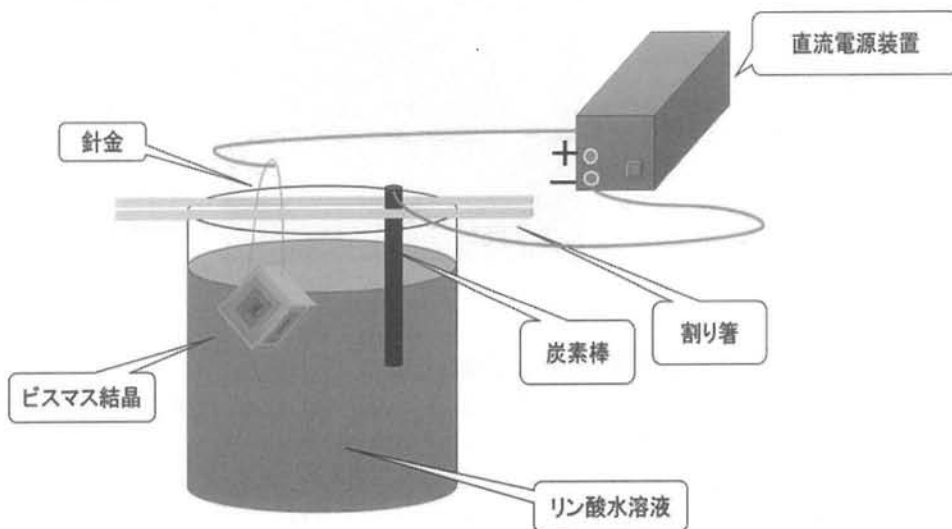


図 6 陽極酸化を行う際の実験装置

陽極酸化法では以下の反応が起きていると考えられる。



図7は陽極酸化法で着色させたビスマス結晶である。元の白銀色であったビスマス結晶に、構造色を呈色させるができた。20 Vで印加した場合、実験開始直後から徐々にビスマス結晶表面に構造色の色が現れ始めた。印加を中断するなど、途中で反応を止めない限り、その後のビスマスの色は、紫→青→緑→淡いピンク色と変化し、淡いピンク色の色でそれ以上反応が起こらなくなった。実験が進むにつれ流れる電流は低下していき、ビスマスの色の変化が停止する頃にはほとんど流れなくなった。これはビスマスの酸化膜が限界まで厚くなったことで、電気を通さなくなり、電気分解の反応が全て終了したためだと考えられる。

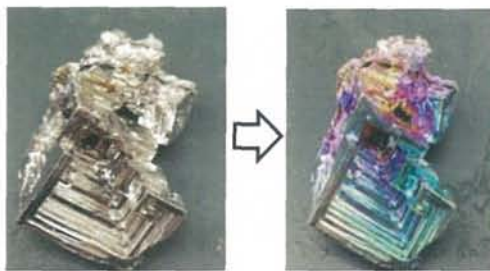


図7 陽極酸化法によるビスマス結晶の着色

陽極酸化中のビスマスの色は刻一刻と変化していく。20 Vで印加した場合、約60秒という短時間で着色は完了する。水につけて酸素を遮断して酸化膜の厚さをコントロールする方法に比べて、印加電圧を調整することで着色に要する時間をコントロールしたり、印加を中断するとその段階の色で固定できるなど、構造色の着色のコントロールは格段に行いやすくなった。



図8 マーブル模様調に着色されたビスマス結晶

以上のように陽極酸化法はビスマスでも応用可能であり、構造色をコントロールすることは可能であることが明らかになった。陽極酸化の過程で任意の部位をホットボンドでコーティングすること等により酸化膜の厚さをコントロールすることで図8のようなマーブル模様の着色をさせることも可能である。

文献

- 足立 敏 2015. 日本理科教育学会第65回全国大会論文集, 431.
後藤創紀・布村一興・中野英之・仁科篤弘 2017. 日本金属学会誌「まてりあ」, 印刷中.
大野篤美 1982. 新訂金属凝固学. 地人書館, 132p.