HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	氷の微結晶の粗大化に関する研究　I
Author(s)	鈴木, 重尚
Citation	低温科學. 物理篇, 27, 53-75
Issue Date	1970-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18101
Type	departmental bulletin paper
File Information	27_p53-75.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Shigenao SUZUKI 1969 Grain Coarsening of Microcrystals of Ice. *Low Temperature Science, Ser. A, 27.* (With English Summary p. 74)

氷の微結晶の粗大化に関する研究 (I)*

鈴 木 重 尚
(低温科学研究所)

(昭和44年8月受理)

I. 緒　　言

雪氷学の地球物理的な課題の一つは高緯度地域に存在する氷河の生成機構を解明することである。それは，極地に堆積した降雪粒子が融けることなしに，固体反応で巨大な氷塊になる成長過程の究明である。その氷河の形成機構を知る上の一つの重要な手がかりは，氷の粒子の再結晶と粗大化の問題である。雪の結晶は地上につもると，とけなくても固有の結晶形を失い球に近い氷球になり，互に結合して粒径は大きくなってゆく。寒冷氷河でも直径数 cm の単結晶の氷塊が見出されており，特に，温暖氷河では直径が数十 cm に及ぶ巨大な単結晶が発見されることもまれでない。しかし，このような巨大な単結晶といえどももとは大きさが 0.1 mm～数 mm の降雪粒子の集団が再結晶又は粗大化の過程をへて単一の巨大な結晶に転化していったものである。

一般に多結晶物質が外力によって塑性変形を受け内部に蓄積される歪エネルギーがある値をこえると，突然内部にもとの結晶粒とは異った結晶配位をもつ結晶芽ができ，やがてその結晶芽は，歪のない結晶粒として成長してゆく。この現象が再結晶である。塑性変形によってたくわえられた歪エネルギーは再結晶が進むにつれ時間とともに解放されてゆく。これに反し，結晶粒の粗大化は，とくに外力の影響をうけていない多結晶粒の集団のなかでもおこりうる一種の再結晶現象である。この場合，結晶粒の粗大化をすすめる駆動力となるのは，結晶粒相互間の界面エネルギーと曲率に起因する自由エネルギーの差であるといわれている。直径の小さい結晶粒は大きな結晶粒に比べて過剰の自由エネルギーをもつ。そのような集団は過剰の自由エネルギーを解放して，なるべく表面積の少ない，大きな結晶粒の集団になろうとする。いいかえると結晶の粗大化がおこるのである。また，こんな場合，ある特定の大きな結晶粒だけが突然隣接する小さな結晶粒を食って異常成長してゆくこともある。寒冷地で積雪粒子が堆積して氷河が形成されてゆく場合には，このようないろいろな再結晶の過程がその内部でとられているにちがいない。そしてこの過程の究明は氷河氷の成長機構を知るうえに重要であるばかりでなく，氷河そのものの流動機構を理解するうえにも重要な知識をあたえるであろう。しかし，氷の再結晶や粗大化に関する系統的研究は余り多くないようである。

1960年，Rigsby[1]は実際の氷河氷と，実験室で塑性変形させた氷の粒の結晶方位を研究した。彼によると多結晶氷に力をかけ塑性変形をおこさせると粒径は小さくなってゆく。しか

* 北海道大学低温科学研究所業績　第991号

し,それを融点近くで焼鈍すると再結晶によって粒径は大きくなり,とくに融点では数週間から数カ月の間にさしわたし7 cm に達する単結晶に成長するものもあることを見出した。また,彼の観測では氷が気泡をふくんでいると透明氷に比べ再結晶速度はおそくなるという。1961年,Carte[2]は,雹の結晶構造を研究した際に,−15°C 以下で雹を保存しておくと,ほとんど内部構造の変化なしに保存することができるが,0°C で20時間放置すると雹のなかのある結晶粒はその面積を10倍にも拡大することを見出した。又 Carte は Rigsby とは反対に氷のなかの気泡は再結晶には何の影響も与えないという結果をえた。また最近になって Roos (1966)[3]は厚さが1 mm 以下の氷の板を融点近くで焼鈍し,二次元的な結晶成長を観測した。彼によると0°C～−1°C の温度範囲では結晶の成長速度は温度にはよらないこと,焼鈍の初期には成長速度は焼鈍にかけた時間の逆数に比例し,十分時間がたったあとでは焼鈍する時間の 5/6 乗に逆比例するという結果を出した。しかし Roos の研究した温度範囲は融点直下のきわめてせまい温度領域であり,これをもって氷の再結晶過程の全貌を論ずるわけにはゆかない。

著者は再結晶のもっとも基本的な現象の一つである氷の微結晶の粗大化の研究から出発して,相対的な界面エネルギーの測定,粒界移動,応力,温度との相関などを詳しく調べる予定である。ここに第一段階として微結晶の粗大化の研究結果を報告する。

II. 実験の方法

実験は次の手順で行なわれた。

i) 試料の作成

さきに結晶粒の粗大化は,結晶粒相互間の自由エネルギーの差によっておこることをのべた。したがってこの現象を調べるためにはなるべく直径の小さい氷の結晶の集団をつくり3次元的な成長過程を研究することがのぞましい。しかし,氷の微結晶をつくること自体がむずかしいし,3次元的に結晶粒の粗大化を観測することも困難である。それで著者は次のような方法をとった。−15°C の低温室であらかじめ冷却された清浄なスライドガラスの上を,0°C の蒸溜水に浸した絵筆ですばやくなでると,ガラス面に乗った水の膜は急速に凍結し,大きさが30～50 μ 程度の氷の微結晶ができる。その厚さは,約120 μ の程度である。高倍率の偏光顕微鏡で調べるとこれら微結晶の結晶学的配位は全く不規則である。

この実験の目的のためには,最初の微結晶の平均の粒径はできるだけ小さいほど,また結晶粒相互間の結晶学的配位はできるだけでたらめな方が都合がよい。その理由は結晶粒相互間の自由エネルギーの差は,粒径が小さく方位差が大きいほど大きいと考えるからである。いいかえると,このような微結晶の薄膜は自由エネルギーが高い状態にあり,再結晶が容易におこる。結晶方位が不規則な微結晶の試料を得る為には,水をぬるガラスをあらかじめ低温に冷却しておくことが必要である。また別の方法は,ミクロトーム等で純氷を削り,その削り屑 (5～10 μ 程度の氷粒) を冷したガラス面に一様にうすく散布し,それから0°C の蒸溜水をぬると望ましい試料が出来る。この場合氷の削り屑が凍結核として働くからである。

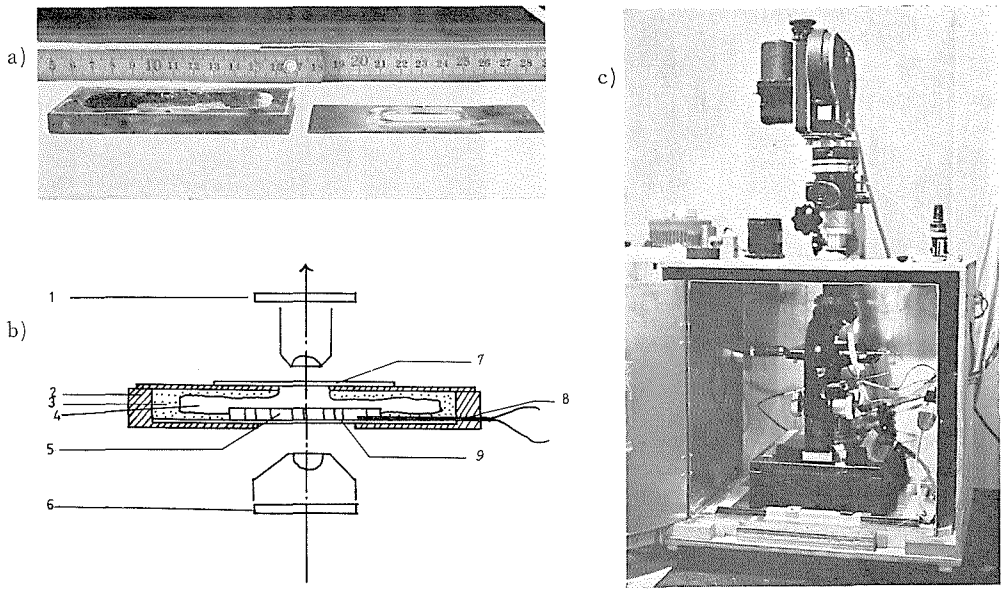
ii) 試料の熱処理

ガラス面上に作られた微結晶の試料は,再結晶させるため低温室のなかでいろいろな一定

温度で熱処理（焼鈍）されるが，熱処理されている間は試料に温度勾配を与えぬよう，また表面の汚染をさけ，かつ蒸発を防ぐ様に注意した。試料は第1図(a)に示すような金属の箱にすばやく入れられる。そして金属箱は，厳重に密封される。金属箱の内壁は第1図(b)の断面図にみられるごとく氷を内張りしてあるので内部はつねに与えられた温度での氷飽和空気で満されている。結晶粒の粗大化の過程は，金属箱のふたと底の一部にあけたガラス窓を通じ顕微鏡で観測される。また試料の温度は金属箱の壁をつらぬいて氷とガラス面の間に挿入された熱電対で測定される。

iii) 観　　測

試料を入れた金属箱は第1図(c)に示すような温度制御装置をもつ恒温箱に組み込まれた顕微鏡のステージの上におかれ観測が開始される。恒温箱内部の空気の温度調節は±0.2°Cの精度で行なわれたので，熱容量の大きい顕微鏡の上にセットされた金属箱内部の試料の温度のゆらぎはほとんどない。試料の温度は±0.1°C以下の精度で制御することができた。試料は−15°Cの低温で作成されるので，焼鈍温度がこの温度よりも高い実験の場合には，金属箱に入れられた試料の温度は急激な上昇を強いられることになる。この上昇に要する時間は，温度差がもっとも大きい場合で約10分，大ていの場合はそれ以下であった。試料の温度が所定の温度に達した時を焼鈍開始時刻として観測が行なわれた。熱処理温度は，−1°C，−4°C，−6°C，−8°C，−10°Cの5段階であった。測定は結晶粒の平均の大きさが約400 μ程度に成長するま



第1図　装　　置

a) 試料を入れる金属箱（しんちゅう），厚さ6 mm

b) 金属箱の断面

1. ポラライザー　2. しんちゅう壁　3. 内張りした氷
4. 氷飽和空気　5. 試　　料　6. アナライザー
7. スライドガラス　8. 熱　電　対　9. スライドガラス

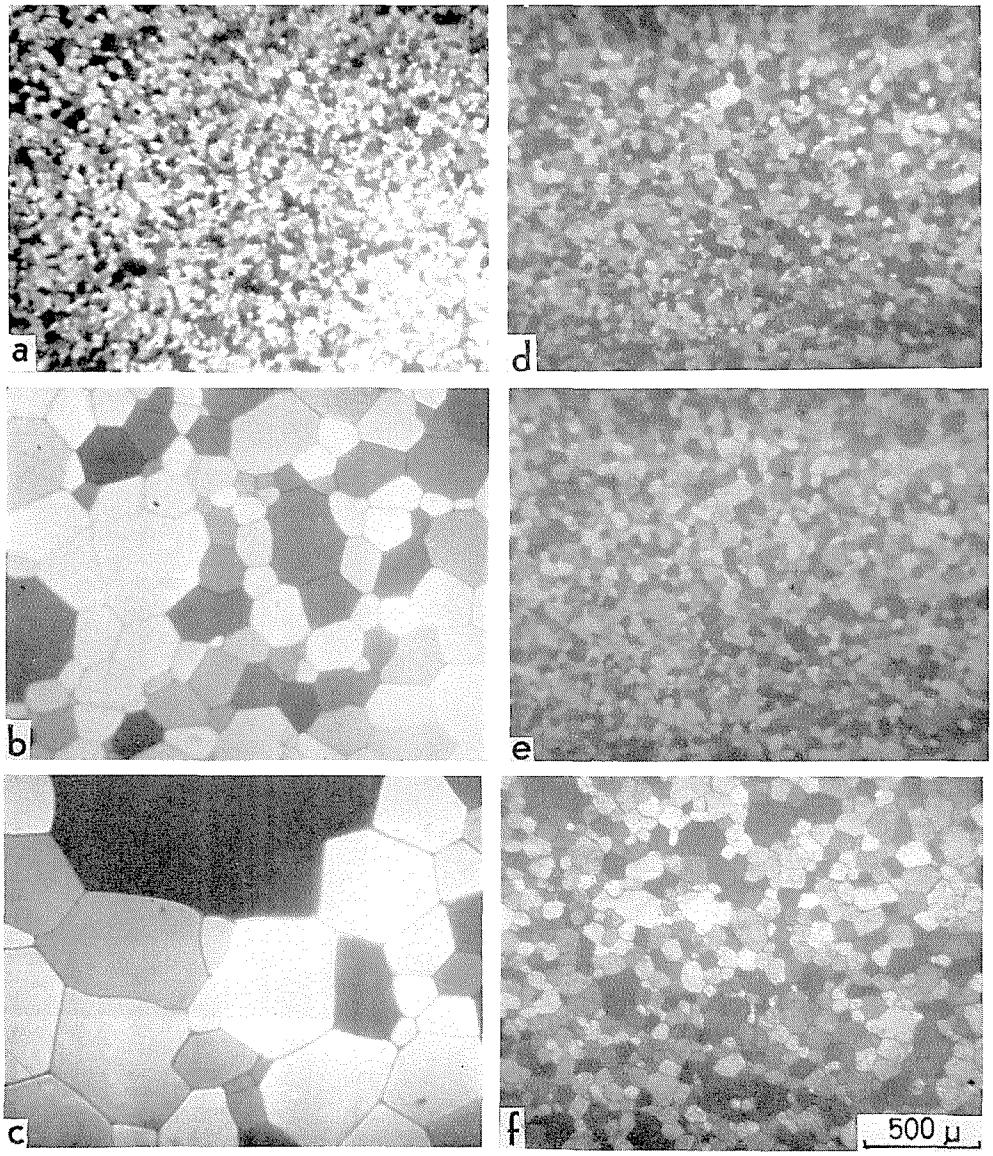
c) 恒　温　箱

でつづけた。観測に要した時間は，焼鈍の温度によって異なるが，−1°C では約 30 時間前後，−10°C では約 1 週間つづけて行なった。結晶成長の記録は，適当な時間間隔で 35 mm カメラ，または 16 mm 微速度映画撮影機で行なわれた。

III. 結果と考察

I) 微結晶の典型的な粗大化の過程とその方位

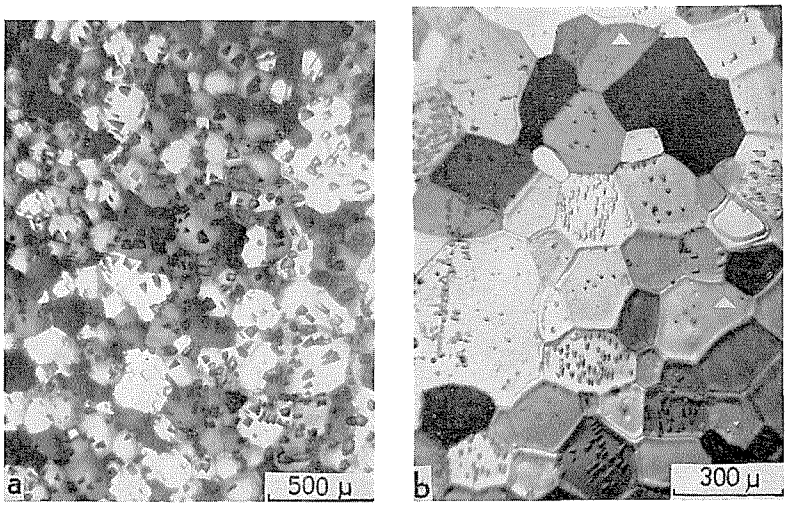
第 2 図に典型的な結晶粗大化の過程を示す写真をかかげる。第 2 図で (a), (b), (c) は，焼鈍



第 2 図 純氷の微結晶の粗大化
(氷飽和空気中の微結晶。(a)〜(c) は −1°C で 0 時間，3 時間後，6 時間後．
(d)〜(f) は −10°C で，0 時間，10 時間後，130 時間後の写真)

温度が −1°C の場合，(d), (e), (f) は，−10°C での結晶粒の時間的変化を示す。第 2 図で a 及び d はともに熱処理を開始する直前の試料の偏光顕微鏡写真である。直径が 30 ～ 40 μ の微結晶が乱雑な結晶配位をとって分布している。ところが，焼鈍温度が −1°C で 3 時間後の b, 6 時間後の c をみると時間の経過と共に，単位面積当りの結晶粒の数は減り，結晶粒の平均の直径は増大してゆく。しかし焼鈍温度が低い d→e→f のシリーズでは粗大化の速度は著しく遅い。このように結晶粒の粗大化は焼鈍温度に強く影響されているのである。

次に長時間熱処理され，結晶成長がすすんだあとの結晶粒の結晶学的方位がどうなっているかを簡単な方法で調べてみよう。第 3 図において (a) は −1°C で 30 時間，更に −15°C で 200 時間焼鈍したもの，(b) は −5°C で 40 時間熱処理したあとの結晶粒であって，それぞれの結晶の上に樋口の方法[4] によって熱腐蝕像を作ったときの写真である。図にみられるごとく個々の結晶粒には，その結晶粒の結晶学的配位に特有な形の蒸発ピットがあらわれている。このようなピットの形から微結晶の結晶学的方位の分布は，かなりランダムであることがわかる。しかしこれらの熱腐蝕像をよく注意して観察すると，*C*-軸がガラス面（ここでは紙の面）に完全に垂直な方向をもっている微結晶は (b) 図ではほんの 2 個 (△印) に過ぎない。そして，ほとんど大多数の結晶粒の *C*-軸は，ガラス面に平行か，またはそれに近い分布をとっている。そして *C*-軸の向きは互にまちまちである。結晶成長が終ったあと *C*-軸がガラス面に完全に垂直な結晶粒の数がきわめて少なかった原因の一つは，もともと −15°C で試料がつくられたときすでに *C* 軸がガラス面に垂直であるものが少なかったのかもしれない。Knight (1962)[5] が，ガラス表面の過冷却した水の薄膜のなかで，氷の芽ができ結晶が成長してゆくのを観察したところによると，*C*-軸がガラス面に垂直である結晶の成長速度は，*C*-軸がガラス面に平行かこれに近い傾きをもつ結晶の成長速度に比べて遅いことを報告している。このことからいっても *C* 軸がガラス面に垂直である結晶の数が本来少なかったかもしれない。だが第 2 図 (a), (d) にみら



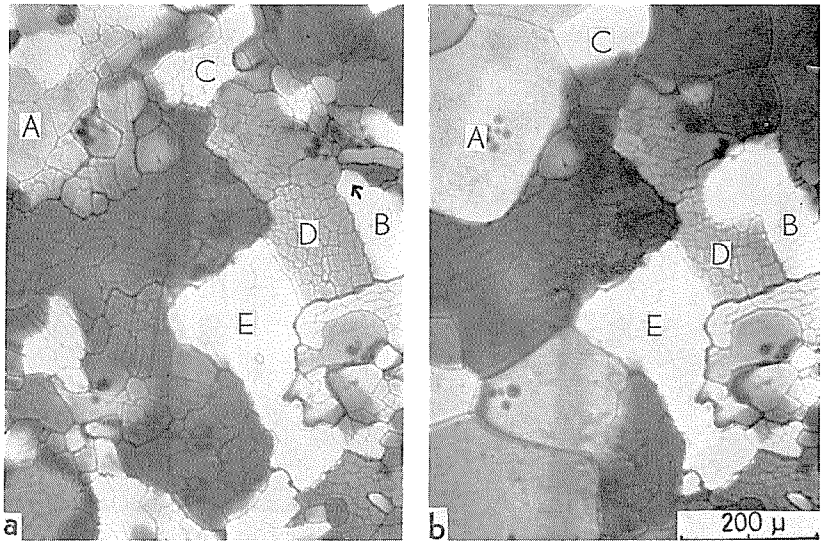
第 3 図　微結晶表面の蒸発ピット
((a) は −1°C で 30 時間，−15°C で 200 時間，
(b) は −5°C で 40 時間焼鈍した微結晶)

れるように，熱処理直前の微結晶の集団は，あまりにも直径が小さいため，C 軸の分布をしらべることはできなかった。

十分熱処理をして結晶粒を成長させた他の多くの試料についても熱腐蝕像をつくってみたが，C 軸がガラス面に垂直である結晶粒の数はきわめて少ないことが観察された。

II) 副結晶の粗大化

次に多くの副結晶 (sub-grains) を含んでいる結晶，または，一つの結晶内部に多くの亜結晶境界 (sub-grain boundaries) を含む結晶粒の成長過程を詳細に観察してみよう。第4図(a)は一つの結晶粒が無数の副結晶粒からなりたっている試料の偏光顕微鏡写真である。このような副結晶粒が形成される原因はよくわからないが，ガラスに水をぬるとき偶然にできることが多い。偏光顕微鏡でみたとき，色が同じで一見して単結晶と思われる結晶粒でも子細にみると，その内部に無数の微結晶，すなわち副結晶粒からなりたっているものがある。(a)図の試料を −1°C で15分熱処理したあとの写真が(b)図である。(b)図にみられるごとく副結晶粒のなかにはほとんど変化しないものと，突然成長してゆくものとがある。たとえば第4図(a)で，A, C と印した結晶がそれである。15分後には副結晶は消失し単一結晶に変化した。しかし，D, E と印した結晶粒の内部の副結晶にはほとんど変化がみられない。ところで B と印した結晶粒を注目しよう。この結晶粒も多くの副結晶から構成されているが，そのうちの一つ (矢印をつけたもの) だけが成長を開始して15分後には隣りの結晶 D を侵食し始めた。D, E のなかにみられる副結晶粒は15分たってもほとんど変化していない。そして30分後に隣接する結晶に食われて消失してしまった。なぜこのような特定の結晶が急に成長し始め隣接する結晶を食って成長してゆくかは，この論文の研究課題の一つであり，それについてはあとでくわしくのべる。しかし，一般的には次のようにいえるであろう。一つの結晶の自由エネルギーは界面エネルギーに比例し，その半径に逆比例する。したがって直径の小さい結晶ほど不安定となり，直



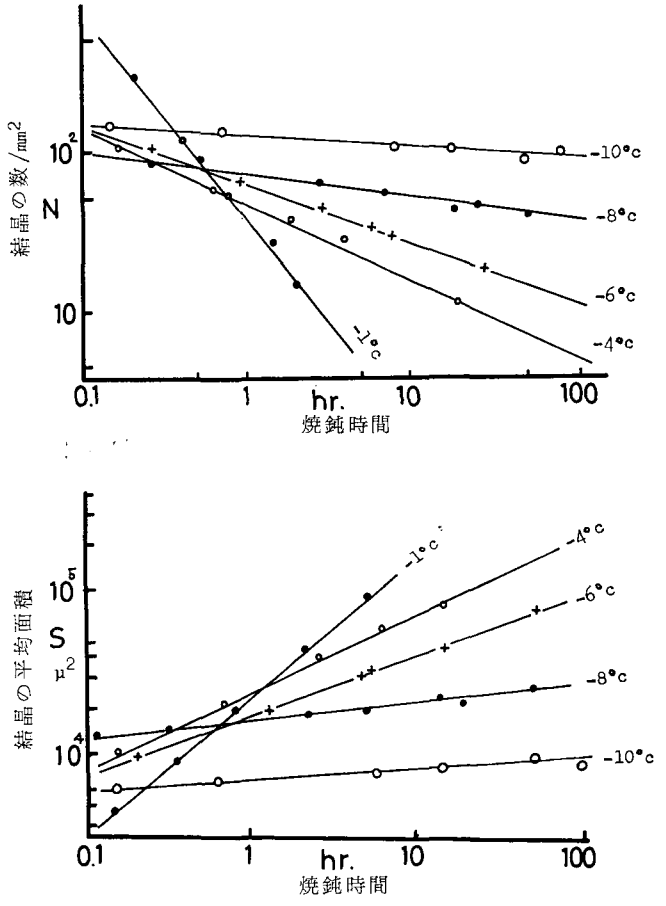
第4図 副結晶粒，亜結晶粒界もっている微結晶の粗大化
((a) は −1°C で5分熱処理した試料，(b) は更に15分経過した後の写真)

径の大きい結晶に食われやすい。しかし D, E の内部にある多くの副結晶は成長も消失もしなかったから，相互の間には自由エネルギーの差がなかったといえる。しかしその後の観測によると，このような副結晶粒をもつ結晶も，やがて隣接する副結晶をもたない結晶に浸食されてゆくのである。

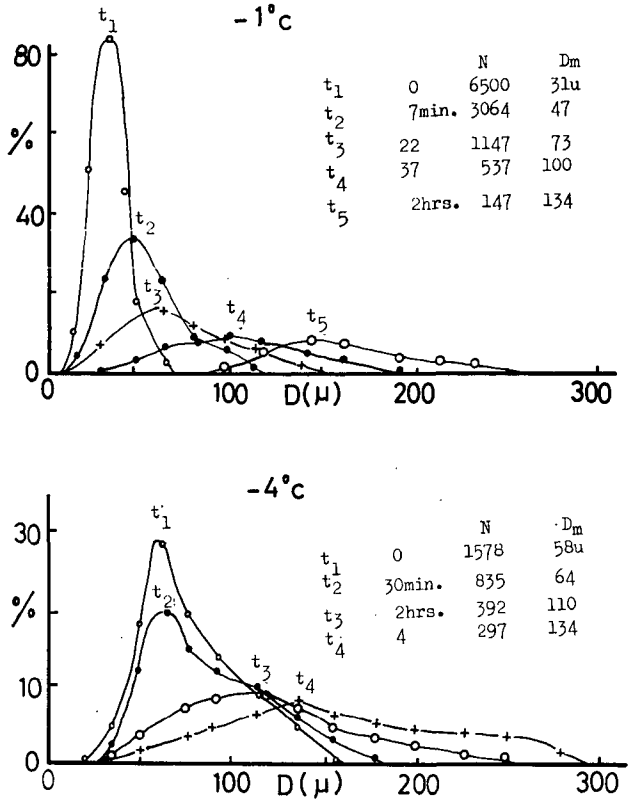
III) 粒径分布曲線

次に熱処理のあいだ，適当な時間間隔で撮影された多くの顕微鏡写真から，1 mm² 当りの結晶粒の数を計測し，熱処理温度をパラメーターとして時間に対し図示したのが第5図(a)である。この図にみられるように結晶の数は時間とともに急激に減少する。そしてその減少の割合は熱処理温度が高いほど大きい。第5図 (b) は反対に結晶粒の平均の面積の増大の様子を時間に対して図示したものである。この場合，結晶粒の平均面積 S は 1 mm² 当りの結晶粒の数 (N) の逆数として計算した。

第6図は代表的な実験例として熱処理温度が −1°C と −4°C とにおいて結晶粒の直径の分布が時間と共にどのように変化してゆくかを図示したものである。結晶粒の顕微鏡写真を拡

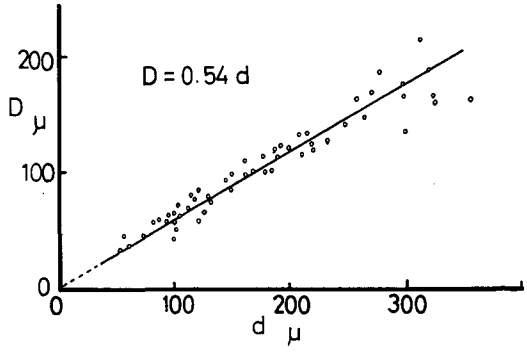


第5図　微結晶の数と平均面積の変化
((a) は単位面積当りの結晶の数, (b) は平均面積の増加を示す)



第6図 微結晶の粒径分布曲線とその時間的変化

大し粒径解析機を用いて個々の結晶粒の等面積の円の直径を求め，その頻度分布曲線を，各時刻毎に描いたものである。この図から微結晶の大きさの分布曲線は時間と共に次第に直径の大きい方にずれ，かつ曲線の巾は広くなってゆくことがわかる。分布曲線の極大をあたえる直径を各時刻における代表的な粒子径と定義し，これを D_m とかく（以後単に粒径 D という時は，すべてこのような分布曲線から求めた値を意味する）。なお，第6図には各時刻における頻度分布曲線を描くために計測された粒子の総数と D とが記入されている。微結晶の粗大化の現象は外部から質量が供給され，一つ一つの結晶粒が均等に成長してゆくのではない。試料全体の質量は一定に保たれていて，ただ自由エネルギーの小さな結晶が隣接する自由エネルギーの大きな結晶を侵食して成長してゆくのである。従って分布曲線の上で平均の粒径 D が大きくなっても消滅しつつある小さい結晶が常に存在するのである。従って，粒径分布図は最初は幅



第7図 ガラス面上で成長する氷の微結晶の二次元的な粒径の平均値 (d) と最頻値 (D) の関係

がせまいが次第に裾が広がって行くのである。第6図にみられるごとく焼鈍温度が −1°C での実験では，2時間後に粒径 D が 31 μ から 134 μ まで成長したのである。

第7図は，このようにして粒径分布曲線から求めた粒径 D と，第5図(b)に示した時間に対する微結晶の平均の面積 (S) から $d=\sqrt{4S/\pi}$ の式で計算した平均の直径 d との関係を示したものである。単位面積当りの結晶粒の数の逆数から求めた d は，いわゆる算術平均径であって，第7図は，粒径の頻度分布曲線から求めた統計的な値 D とは，$D=0.54\,d$ の関係があることを示す。

第1表に処理温度を −1°C から −10°C まで5段階に変えて行なったこれまでの実験データーをまとめて表にした。この表で D_0 は，焼鈍開始直前の平均粒径である。

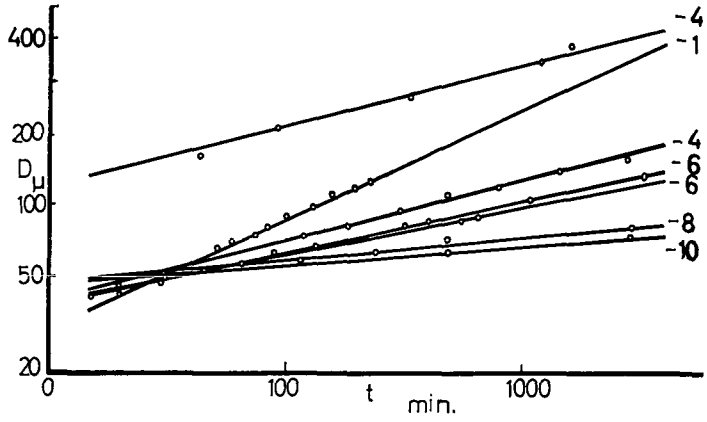
第1表　氷の微結晶の粗大化

温度	焼鈍時間 (分)	個数 (1/mm²)	粒径 d (μ)	粒径 D (μ)	$\frac{D}{D_0}$	温度	焼鈍時間 (分)	個数 (1/mm²)	粒径 d (μ)	粒径 D (μ)	$\frac{D}{D_0}$
	0	392	52	$D_0=38$	1		0	157	90	$D_0=56$	1
	6	161	89	55	1.45		5	132	98	65	1.16
	20	72	133	74	1.95		50	94	116	71	1.27
	50	45	169	102	2.68		120	91	118	78	1.39
	120	41	176	119	3.14		180	56	151	84	1.50
−1°C	150	37	185	123	3.24	−6°C	300	37	186	101	1.80
	180	28	211	134	3.53		480	26	222	120	2.15
	230	24	229	147	3.87		780	23	235	125	2.24
	510	19	259	162	4.27		1470	18	266	147	2.62
	810	16	280	183	4.82		2760	12	327	160	2.86
	0	367	59	$D_0=38$	1		0	168	87	$D_0=56$	1
	3	352	61	42	1.11		60	154	91	59	1.05
	16	333	64	45	1.18		120	140	95	61	1.09
	20	260	69	48	1.26	−8°C	240	134	97	63	1.13
	32	249	72	51	1.34		480	110	107	67	1.20
	60	186	83	58	1.53		1200	96	121	75	1.34
−4°C	134	131	98	70	1.84		2640	75	130	80	1.43
	184	118	109	76	2.00		0	180	84	$D_0=58$	1
	314	80	123	86	2.27		60	160	89	59	1.02
	424	71	127	89	2.34		120	138	96	60	1.04
	500	64	130	91	2.40	−10°C	300	125	101	62	1.07
	582	61	134	93	2.45		480	115	105	65	1.12
	647	50	137	95	2.50		2700	70	135	77	1.33

IV) 純氷の二次的な結晶成長速度

第8図はうえにのべた統計的方法で求めた D の時間的変化を温度をパラメーターとして図示したものである。この図にみられるように D と焼鈍時間 t との関係は $D\propto t^n$ で示される。t の指数 n は温度が高いほど大きく，温度が低くなるほど小さい。すなわち温度が高いほど粗大化は早くすすむのである。第8図の関係は次の式

$$D=Kt^n \qquad (1)$$



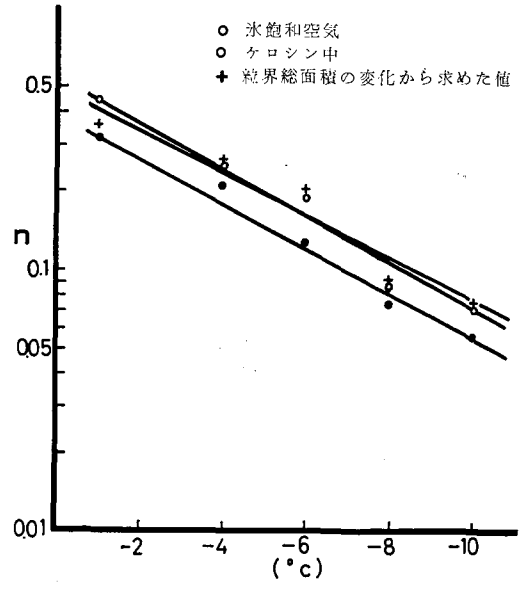
第8図 氷の微結晶の粗大化

第2表 指数 n の温度依存性

条件	温度				
	−1°C	−4°C	−6°C	−8°C	−10°C
氷飽和空気中	0.448	0.256	0.192	0.088	0.072
ケロシン中	0.325	0.208	0.128	0.076	0.056
粒界面積の変化から求めた値	0.360	0.256	0.226	0.089	0.074

であらわされる。ここに K 及び n は，温度，粒径，その他粗大化の機構に依存する常数である。

第8図の直線の傾斜から求めた常数 n の値は，第2表の第1列に与えられている。この表にみられるごとく n は温度に依存し，高温では，0.448 という大きな値を持っているが，−10°C の低温になると 0.072 という小さな値をとる。第2表の第2列目の n の値は，微結晶をケロシンの中に浸していろいろな処理温度で粗大化を観測し，D と t の関係から求めた値である。また第3列目は結晶粒の粗大化は単位面積当りの結晶粒界の長さが時間と共に減少してゆくとして，その時間的変化から，第1列と同じ試料について求めた n の値である。同じ試料でも粒径の粗大化から求めた n の値と，粒界の長さの減少から求めた n の値は若干違っている。$\log n$ の値を温度に対し図示してみると，第9図のように何れも温度に対し直線関係であらわされる。微結晶をケロシンの中に浸して粗大化を観測した理由は，氷飽和空気の雰囲気における粗大化の実験と比較するためであるが，これについては後述する。粗大化の速度は (1) 式から



第9図 n の値の温度依存性

$$dD/dt = Kn t^{n-1} \qquad (2)$$

となる。$n<1$ であるから，$n-1<0$。故に，粗大化速度は焼鈍時間とともに減少する。第9図から n は温度が低くなると小さくなるので，dD/dt の減率は温度が低くなるにつれて大きい。$-10°C$ 以下では，微結晶粗大化速度は，近似的に焼鈍時間に逆比例すると考えてよい。Beck 等[6]は，1949年に Al, Mg 等の金属結晶の結晶粒成長を観測してこの型の式を求めた。氷については，1966年，Roos[3]が観測をして同じような式で表わされることを報告している。彼の結果によると，n の値は，$n=0.08\sim0.05$ であって，$-1°\sim0°C$ という融点直下の高温であるが，この実験の場合より1桁小さな値である。最近になって，著者の研究とほとんど同時に Jellinek と Gouda[7] (1969) が氷の結晶の粗大化を観測し，$n=0.3$ の値を得えている。しかし彼等は，融液から凍結してできた 0.5～2 mm のこの実験に比べて，大きい結晶粒についての観測である。更にこの実験に比べて，測定時間，試料の厚さ等に相違がある。著者が実験に用いた試料はガラス面上で水の薄膜を急激に凍結させて作った二次元的微結晶である。n の値の違いの主な理由はこのような理由によるのであろう。

これまで結晶粒の成長を(1)のような経験的な式で論じてきた。D は粒子直径の頻度分布曲線の最大値又は算術平均値をとってきた。しかし粒子の粗大化は一面からいえば，粒界エネルギーが時間と共に減少してゆく現象であると考えることができる。いいかえると，粒界の総面積が時間と共に減少してゆく過程である。それで試料の単位体積当りの粒界面積が，時間とともにどう変化するかを調べてみた。すなわち，一定時間毎に撮影された顕微鏡写真にもとずき単位面積当りの粒界の長さを測定した。(試料の厚さが一定であるので，単位面積当りの粒界の長さを測定すればよい。) この単位面積当りの粒界の長さ L と時間 t とは実験的に

$$L = K' t^{-n'} \qquad (3)$$

という関係であらわされることがわかった。K', n' は常数である。この式から求めた n' の値は第2表，第3列目に表示されている。(1)式から求めた n の値と実験誤差の範囲で一致している。これらの n, n' の温度依存性は第9図に示されている。

粒界が曲っている場合，曲った粒界の内側の分子は，単位体積当り σ/r (σ: 界面エネルギー，r は粒界の曲率半径) に比例する圧力を受け，自由エネルギーが高くなる。そうするとこれらの分子はより自由エネルギーの低い結晶配位をとるような構造にならび変ろうとする。これが粒界移動の原因であると仮定して平均粒径と時間の関係を求めると，

$$D = K t^{\frac{1}{2}} \qquad (4)^{6),8)}$$

を得る。この式は $n=1/2$ とすると，(1)式と同型である。実験で求められた n の値は，$-1°C$ で 0.448 であるからこの式をよく満足する。いいかえると熱処理温度が $-1°C$ においておこる粗大化の機構は，主に粒界エネルギーの減少のみに依存するといえよう。しかし温度が減少するに従って n の値は小さくなってゆくので，実際の現象はこのような簡単な仮定からは説明出来ないことがわかる。金属結晶粒の成長の研究で，高純度の Al は，融点近くで，0.43 の値をとり，温度が低くなると 0.088 という小さな値になることが知られている[5]。一般にこの種の実

験では，n の値は融点に近く，かつ高純度の結晶の場合にのみ 1/2 に近い値をとることが知られている[8]。その機構についてのくわしい説明はされていないようである。しかし，著者の実験の場合，このあとで示すように n の値は氷の純度や附着面の状態によって大きな影響をうけるのである。

V) 粗大化に要する活性化エネルギー

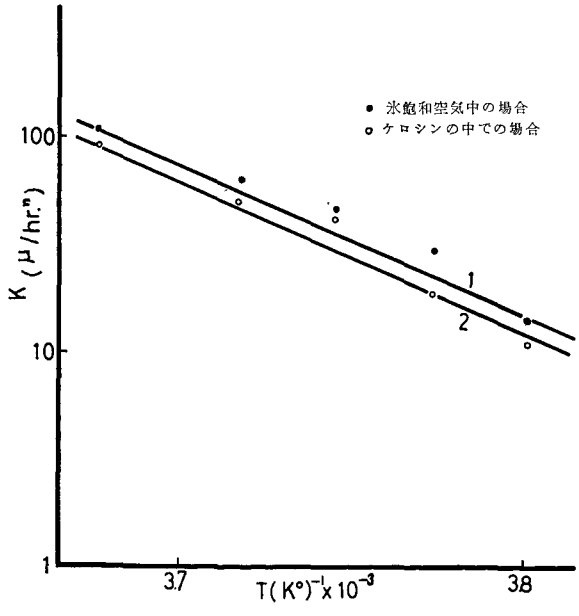
ところで(1)式の常数 K は，温度によって決まり粗大化の速度を特徴づける常数である。氷飽和空気の雰囲気で行なわれた実験から K の値を計算して求め第3表に表示した(なお，第3表にはこのあとでのべるケロシン中での実験で求めた K の値もかかげてある)。K の値は温度で変る。この K の値の対数を絶対温度の逆数に対して図示してみると第10図のようになる。この図から，K と T との関係は

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right) \qquad (6)$$

という関係であらわされる。ここに K_0 は常数，R は気体常数，Q_g はみかけの活性化エネルギーである。結晶粒の粗大化の現象は，粒界という一つの界面を分子が通過することによっておこる。そして分子は界面を通過するためには Q_g というポテンシヤルの障壁をこえねばならないと考えると，Q_g が粒界移動のための活性化エネルギーである。第11図の直線の傾斜から Q_g の値を求めると，23.1 Kcal/mol になる。氷の活性化エネルギーは，色々の方法で求められているが，その値は多く 11～13 Kcal/mol 程度の値である。これは水素結合2個をたち切るために要するエネルギーの値として考えられている。ところでこの実験で求められた値はそれらの約2倍に近い大きさである。しかし，Kingery の焼結の実験[9]や，Glen[10]が氷河の流動速度から求めた値，又は黒岩[11]が氷の内部摩擦から求めた粒界粘度の活性化エネルギーの値などは，30～35 Kcal/mol という値をとることが報告されている。

第3表 純氷の微結晶粗大化に於ける K の値

条　　件	−1°C	−4°C	−6°C	−8°C	−10°C
氷飽和空気中	104.5	70.6	53.0	33.8	13.2
ケロシン中	94.5	54.6	50.0	18.6	10.8



第10図 K の値の温度依存性

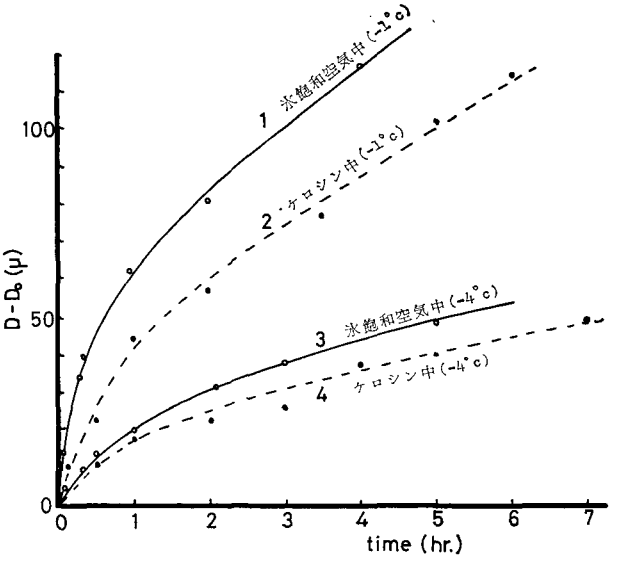
また，一般に粒界移動に要する活性化エネルギーは，多くの金属結晶について調べられたところによると自己拡散係数から求められるそれよりかなり大きな値を示すことが知られている[12]。

VII) 微結晶成長に及ぼす界面効果

さきにわれわれは微結晶の粗大化が粒界エネルギーにのみに起因しておこると考えるならば，近似的に(4)式であらわせることをのべた。しかし，この式は等しい界面エネルギー σ をもつ粒界でかこまれていると仮定している。しかし，われわれの実験で使用した氷の微結晶はガラスの表面につくられたきわめてうすい二次元的結晶である。したがって，一個の微結晶に注目すると，それは，横方向には隣接する氷の結晶との界面でかこまれているが，上の面は氷飽和の空気と接し，下面はガラス面と接している。つまり，一つの微結晶は，氷一氷の粒界エネルギーの他に，氷と空気との界面エネルギー，氷とガラス面との界面エネルギーの影響をうけている。しかも，あとの二つの界面は結晶が2次元的に成長するほどその界面は増大してゆく。このような事情を考えてもこの実験で n の値が 1/2 からずれるという一つの理由になるであろう。そこでまず，結晶と接する外側の界面を変えてこれらが結晶成長にどのような影響をもつかをしらべてみることにする。

1) ケロシンに浸した氷の微結晶の粗大化

まず，最初に，氷と氷で飽和した空気との界面を氷とケロシンとの界面に置換してみる。このためスライドガラス上に作った微結晶の試料を一定温度のケロシン中に浸しての微結晶の成長速度を求めた。ケロシンは，普通氷をほとんど融かさないと云われているが，念のためケロシン中にあらかじめ氷塊を入れて十分氷で飽和させたケロシンを用いた。氷飽和の空気中で行なった実験では，試料は全体としては質量の変化はない。しかし一個の結晶が成長し，それに隣接した結晶が縮少しつつあるとき，縮少しつつある結晶の表面から氷の分子が気相を通じて成長しつつある結晶のうえに移動するおそれも全くないわけではない。しかしケロシンに浸すことによってそのおそれはほとんど完全になくなってしまう。このような条件下での微結晶成長の様子は第11図に描かれている。図中，縦軸は，測定時刻 t での粒径 D と初期粒径 D_0 との差である。焼鈍温度は，−1℃，−4℃ とである。実線は氷飽和，点線はケロシンの雰囲気での成長曲線である。図にみられるように成長速度は，ケロシンに浸した場合の方がかなり遅れる。たとえば $D-D_0$ が 100 μ に達するのに −1℃ の氷飽和の雰囲気では約3時間であるが，ケロシン中では5時間かかるのである。このことは第2表及び3表に示すように，指数 n 及び K の値がケロシン雰囲気中では，氷飽和の空気中での実験値より小さい値をとることを意味する。これは，この様な二次元



第11図　ケロシン中の微結晶の粗大化

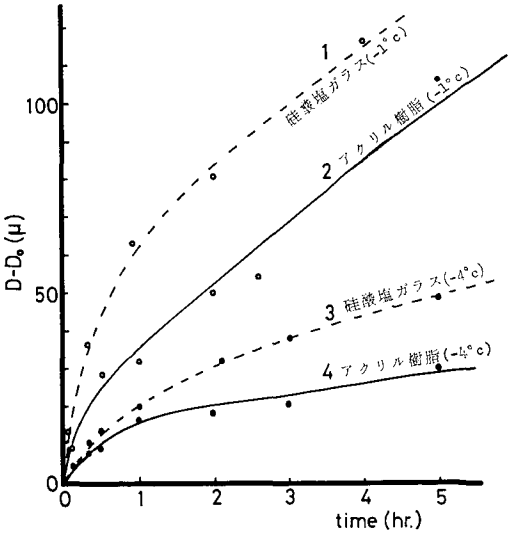
的微結晶の成長に関しては，氷の表面の影響がかなりきいていることを暗示する。氷で飽和した空気に対する氷の表面張力と，ケロシン—氷の界面張力の比については知られていない。しかし，ケロシン雰囲気中では成長速度が遅くなるという事実はケロシンに浸すと界面エネルギーの値が氷—空気のそれに比べて小さくなるとして説明できる。

最後に氷について未飽和空気中では微結晶の粗大化はどうなるかについてかんたんにふれておくことにしよう。この場合，最初のうちは，氷飽和の空気中と同じく結晶の成長がおこる。しかし，当然のことであるが，蒸発のため結晶粒界が深くほれ，溝になると成長は著るしく遅くなるのである。

2) アクリライトの表面につくった微結晶の粗大化

氷と清浄なガラス表面との附着力は強固であることは経験的に知られた事実である。これは，氷の酸素原子とガラスの Si-原子とがつよい結合手を形成するためであると考えられている。事実，清浄なガラス面と蒸溜水との接触角はほとんど零に近い。従って氷とガラスの接触角もほとんど零にちかいと考えられる。ガラス表面につくられた微結晶は，ガラス面と氷の強固な附着力によって大きな束ばく力をうけていると想像される。この界面が結晶の成長速度に及す効果を調べるには，地のガラスを氷と附着力の小さい有機ガラス，例えば市販のアクリライトなどと置換してみるのが一つの方法である。事実アクリル板は非常に良く氷をはじく，つまりその接触角は大きい。したがって氷との附着力は普通のガラスに比べて小さく，アクリル板が附着面を通して氷に及ぼす力の効果は小さいと考えられる。この点をたしかめるため，実験終了後，使用したスライドガラスと有機ガラスの蒸溜水に対する接触角を簡単な方法で測定して見た。先ず，硅酸塩ガラスをガーゼで軽くふいて，水との接触角を求めると約 6～13° 更にアルコールで表面を洗浄すると 6° 以下，一方，有機ガラスも，同様の表面処理をして測定してみると，約 58～64° の値を得た。この接触角の違いによる余弦の比は約 2 倍である。

第 12 図は，アクリル樹脂の上での結晶成長を示す。縦軸は，前と同じく $D-D_0$ の値をとり，横軸は時間である。破線で示す曲線は，普通の硅酸塩ガラス上での結晶成長を示し，実線がアクリル樹脂上での結果である。アクリル板上での結晶成長はかなり遅れる。たとえば処理温度 −1°C で $D-D_0$ が 100 μ に達する時間を比べると，普通のガラスの上では約 3 時間であるのにアクリル板上では約 5 時間もかかる。したがってアクリル板上での成長速度をあらわす指数 n の値は，−1°C で 0.17，−4°C では 0.08 を得た。これは硅酸塩ガラスの場合に比べて相当小さな値である。



第 12 図 アクリル樹脂の上での微結晶の粗大化

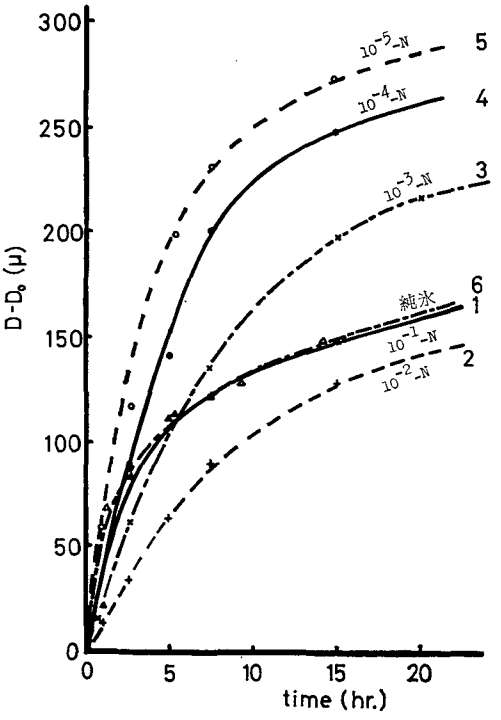
3) 不純物を含ませることによって粒界エネルギーの相対値を変える実験

これまでの実験では，二次元的結晶の空気に接する表面とガラスに接する附着面とを，意識的に変えてそれが粗大化に及ぼす影響をしらべてきた。本節では，結晶と結晶との粒界エネルギーを変えて，それが粗大化に及ぼす影響を調べてみることにしよう。

粒界エネルギーの相対値をいろいろに変えてこれが結晶粗大化の速度にどのような影響をもつかを調べるためには，結晶粒界に，不純物を析出または偏析させて，粗大化の速度を測定し，純氷結晶粒の速度と比べてみればよい。氷はある種の弗化物をのぞき大ていの不純物は，たとえ微量といえども結晶格子中にとりこむことなく結晶粒界に偏析するか又は気泡の表面や結晶の外に排除してしまう[13]。そこで著者は氷に含ませる代表的な不純物として氷と固溶体をつくると考えられている HF と，固溶体をつくらないで粒界や気泡の表面に偏析される NaCl を選んだ。HF も NaCl もともに水に可溶性の不純物であるが，この他水に不溶性の不純物であって，凍結に際して粒界に包含物として析出される固体の微粒子としてベンガラを用いることにした。まず最初に水に不溶性の固体微粒子であるベンガラを粒界に析出させた実験について述べる。

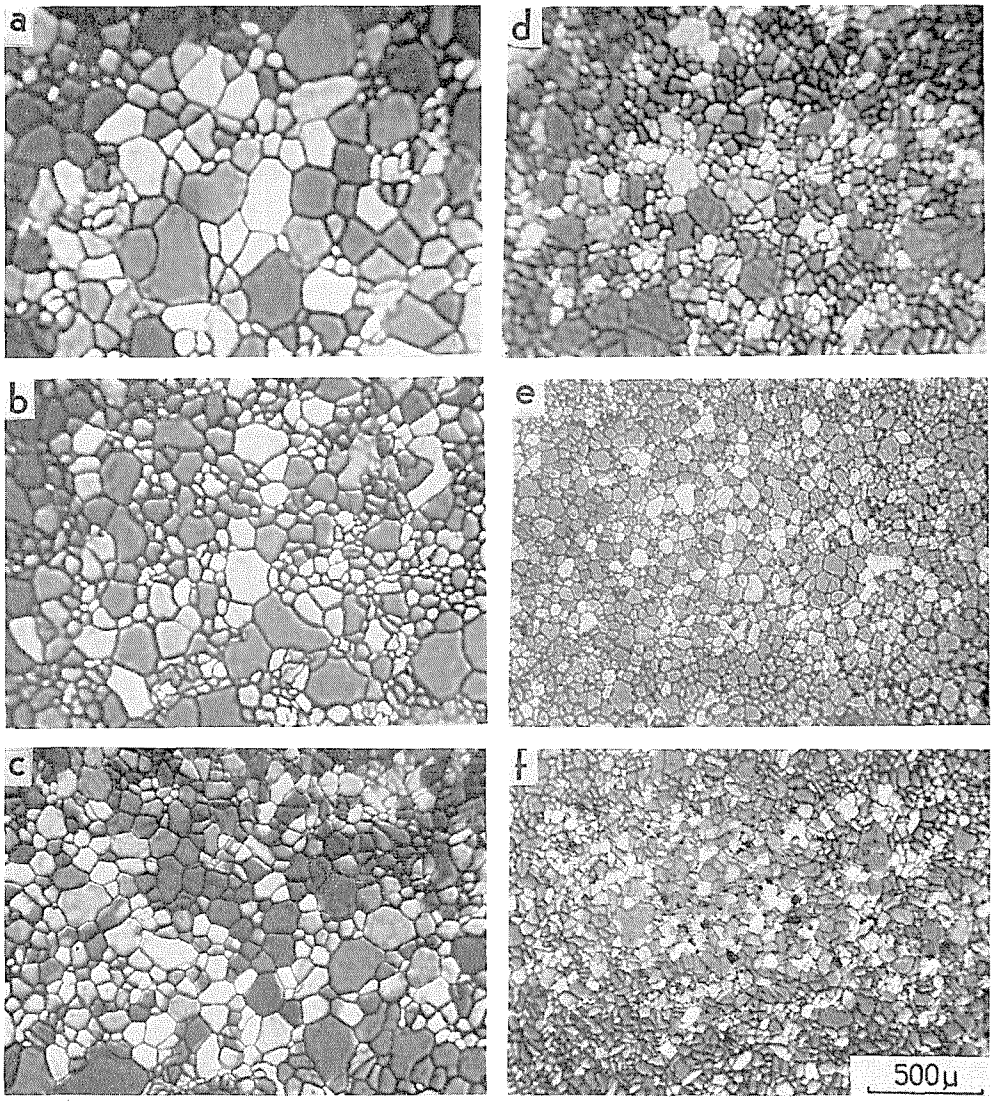
a) ベンガラ粒子を入れた場合

ベンガラは金属の研磨剤として使用される酸化鉄の微粒子である。シヤーレに蒸溜水を入れておき，これに約 0.5 g のベンガラを懸濁させた。ベンガラが沈澱するには約半日を必要とするので粒径は非常に細かい (数 μ 程度)。このようなベンガラ懸濁液を冷えたスライドガラス面に筆でぬって凍結させた。このようにしてつくった氷の微結晶を一定温度で焼鈍して結晶成長を観察してみた。そうすると純氷結晶に比べて成長速度が非常に遅くなる。温度を融点近くに上げてもこの傾向は変らなかった。例えば，第 14 図 (f) は $-10°C$ で 20 時間焼鈍したベンガラを含む微結晶である。最初は第 2 図 (a), (d) と同程度の微結晶であるが，20 時間たってもわずかしか結晶成長がみられない。微結晶の成長がこのように極端に遅れる原因の一つは，粒界に存在する固体粒子が障害物となって氷と氷との接触面積を著しく減少させているためであると考えることができる。よく顕微鏡で観察するとベンガラの粒子は粒界に多く析出しているのが見られる。又，粒界だけではなく，結晶内部にも存在していた。この様子は，測定後，試料を昇華させガラス表面を顕微鏡でみて再確認された。微結晶粗大化は，粒界エネルギー，いい



第 13 図　HF を含んだ氷の粗大化曲線
($-1°C$, 氷飽和空気中)

かえると粒界面積と，曲率に影響をうけているので，このような固体粒子が，粒界に析出したとすると粒界の面積はそれだけ減少する。従って結晶粒成長の駆動力も減少し，成長速度が遅くなる[8]。実際の観測によると，ベンガラを含む微結晶は，初めから，純氷等に比べて成長速度が遅く，そして30時間以上たつと，1週間から10日程度の時間内では，ほとんど成長が止まってしまった。このことは，もし粒界移動にともなって，ベンガラ粒子が移動し，粒界での濃度が時間とともに高められると仮定されるならば，うえに述べた理由による駆動力の減少により，隣接結晶間の自由エネルギーの差がほとんど零に近づいたのであると考えることもできる。

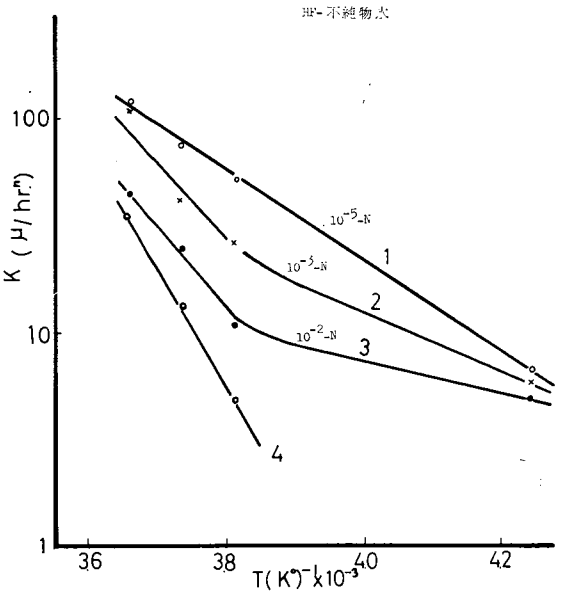


第14図 HF を含んだ氷の粗大化

(いずれも −10°C，氷飽和空気中で，約20時間焼鈍した写真。
濃度は 10^{-5}〜10^{-1} 規定。f はベンガラを入れた氷である)

b) HF を不純物として入れた場合

弗化物は氷の結晶格子に入り込んで氷分子と置換し同時にそのまわりに格子欠陥を作るといわれている。F 原子は酸素原子と大きさが大体似ているが全く同じではない。しかも HF は水素を一個しかもっていない。したがって水素が欠けた欠陥をつくり出す。このような格子欠陥は一般に氷の内部の自由エネルギーをたかめる筈である。このような欠陥が，微結晶成長にどんな役割を演じ，HF 不純物が，再結晶にどんな挙動を示すかは大へん興味深い。第 13 図に濃度が 10^{-1}～10^{-5} 規定の HF を含んでいる微結晶の −1°C における成長曲線を濃度をパラメーターとして図示してある。図にみられるように成長曲線は濃度によって非常にことなることがわかる。つまり，10^{-5} 規定から次第に濃度を増してゆくと，10^{-2}, 10^{-1} の濃度での逆転を除き成長速度はだんだん遅くなってゆく。純氷の場合の曲線 (6) に比べると，10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} の比較的低濃度の時は速く，10^{-1}, 10^{-2} のように高濃度の場合は遅れる。この傾向は処理温度を低くしても変らない。たとえば，第 15 図は −10°C の氷飽和の空気中で約 20 時間焼鈍したあとの粗大化の模様を比較したものである。a (10^{-5} N), b (10^{-4} N), c (10^{-3} N), d (10^{-2} N), e (10^{-1} N) の順に HF の濃度が増すに従って結晶粒の粗大化が遅れているのがわかるであろう。第 15 図で (f) はさきにのべたベンガラを含む微結晶である。(e) のように高濃度の HF を含む氷は，固体のベンガラを含む氷と同じくほとんど成長しない。これらの試料

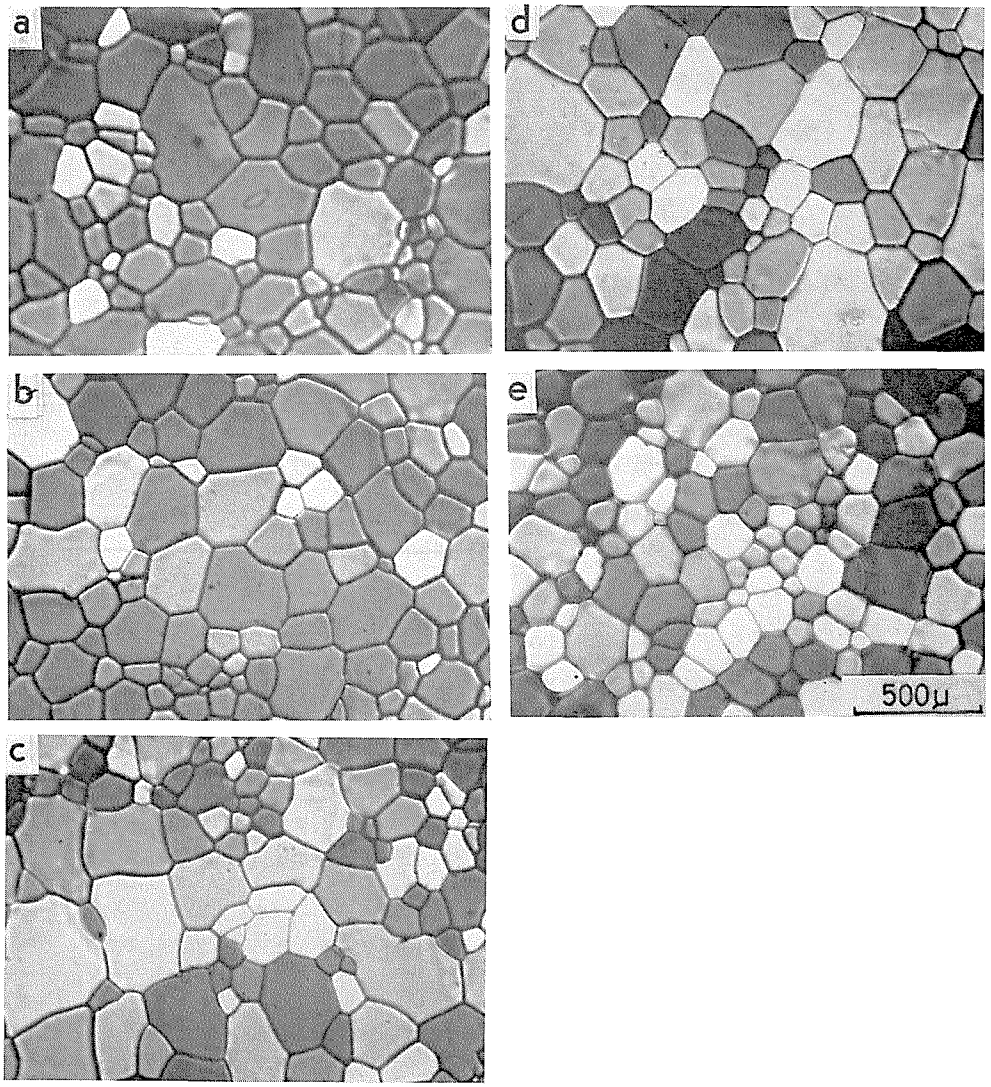


第 15 図　HF を含んだ氷の K の値の温度依存性

第 4 表　不純物を含んだ粗大化の K と n の値

温度	K・n	HF を含んだ氷					NaCl を含んだ氷					固体粒子（ベンガラ）を入れた氷
		10^{-5} normal	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	
− 1°C	K (μ/hr^n)	121.2	113.5	111.9	44.5	61.4	93.7	103.5	119.8	166.8	121.8	35.0
	n	0.462	0.462	0.44	0.384	0.36	0.448	0.338	0.358	0.36	0.206	0.35
− 5°C	K	66.5	40.79	38.1	26.3	31.3	83.5	88.5	88.2	130.0	104.5	13.1
	n	0.20	0.326	0.208	0.18	0.18	0·408	0.308	0.358	0.20	0.206	0.212
−10°C	K	48.4	31.0	27.1	10.4	25.2	43.9	67.5	68.9	123.0	77.0	5.0
	n	0.20	0.18	0.158	0.108	0.064	0.333	0.238	0.358	0.20	0.154	0.167
−40°C	K	6.6	6.2	5.8	5.0	5.8	28.0	30.0	42.0	54.0	33.9	
	n	0.032	0.042	0.06	0.042	0.032	0.072	0.06	0.056	0.048	0.046	

の K の値を求め（第4表をみよ），第15図に $\ln K$ を絶対温度の逆数に対してプロットした。この直線の傾斜からみかけの活性化エネルギーを求めると，10^{-5} N の濃度では 9.8 Kcal/mol となり，さきに求めた純氷の場合の値よりかなり小さい値となった。これは HF を含むと純氷の場合の粒界移動の機構とは違った機構で反応がすすんでいることを示している。HF 分子が氷の結晶のなかに入って自由エネルギーをたかめるのか，又は粒界に析出している HF 分子がどんな機構で活性化エネルギーを小さくしているかはわからないが，HF 分子の混入により粒界移動の機構が鋭敏に影響をうけていることだけはたしかである。更に濃度を増加してゆくと $\ln K$ と T^{-1} の関係は直線ではなくなってしまう。高温側の直線部よりみかけの活性化エネルギーの値を推算すると 10^{-3}，10^{-2} N では，それぞれ 16.4，18.8 Kcal/mol になった。これらの



第16図 NaCl を含んだ氷の粗大化
（いずたも −10°C，氷飽和空気中で，約20時間焼鈍した写真。濃度は 10^{-5}〜10^{-1} N）

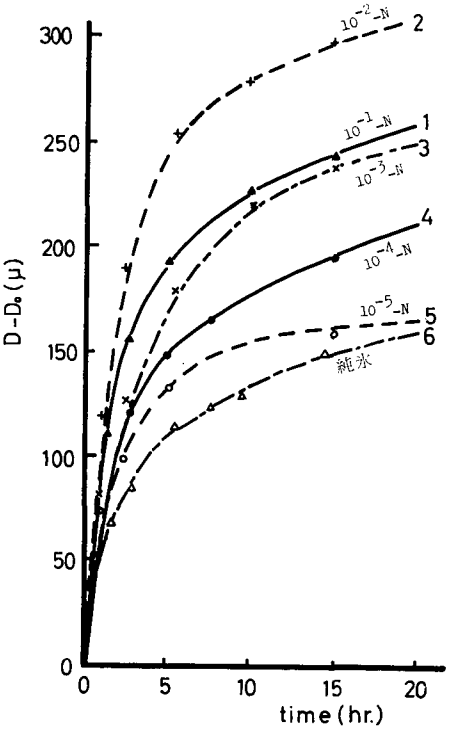
値は，氷の自己拡散や昇華の際にえられる活性化エネルギーに比べてやや大きい値である。しかし，純氷の微結晶の粗大化から求めた活性化エネルギー (23.3 Kcal/mol) と比べるとかなり小さな値である。図中，直線4はベンガラを含む氷の $\ln K$ と T^{-1} の関係である。これからみかけの活性化エネルギーを求めると 26.0 Kcal/mol となる。この値は純氷の値と大きな差はない。

低濃度の HF を含む氷の成長速度は純氷のよりも速い。しかし，高濃度の HF を含む氷の成長速度がなぜ遅くなるかという正しい理由はまだわかっていない。

c) NaCl を混入した氷の微結晶の成長

第3番目の実験として，水には可溶性であるが氷の結晶格子と置換しない不純物として NaCl をいろいろな濃度でふくませた水溶液で作った微結晶の粗大化についてのべる。

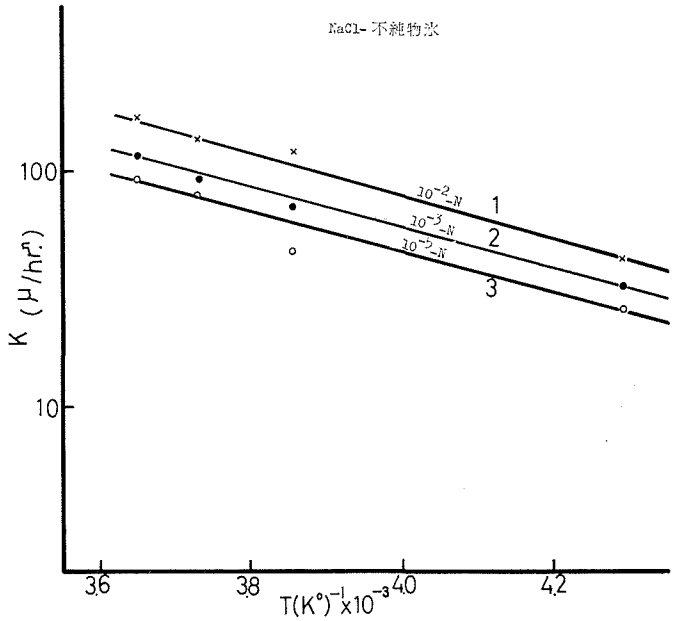
NaCl は，−22°C 以上の温度では液状包含物として氷と共存することができ，結晶境界，又はその一部が結晶粒内部に偏析される。NaCl の濃度が，10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} N の水溶液をつくり，これらを冷えたガラス面にぬって試料をつくった。第16図はこれらの試料を，−10°C で約20時間，焼鈍したときの写真である。一見して，NaCl を含む微結晶の成長は，HF を含む氷の成長（第14図）とかなり様子がちがっていることがわかるであろう。−1°C における成長曲線を濃度をパラメーターとして時間に対し図示したのが第17図である。この図を第14図の HF を含む結晶の場合と比べてみよ。一見して，成長曲線に及ぼす濃度の効果は，HF の場合と全く逆の関係になっている事がわかるであろう。すなわち NaCl の場合は濃度が濃くなるに従って成長速度が大きくなる。10^{-1}, 10^{-2}N の濃度でその関係が逆になっているのも，HF の場合とよく似ている。これらの事実は，NaCl と HF との氷に対する化学的性質のちがいによるのであろう。NaCl を混入した氷の微結晶の成長速度は，10^{-4}～10^{-5} N 程度の稀薄なものになると純氷の場合とあまり変らない。



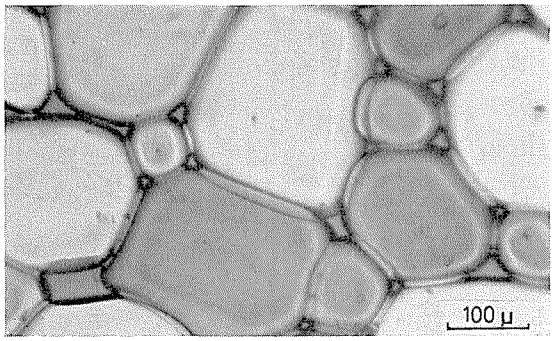
第17図　NaCl を含んだ氷の粗大化曲線
(−1°C, 氷飽和空気中)

これらの試料の $\ln K$ を絶対温度の逆数に対しプロットしたのが第18図である。傾斜は，NaCl の濃度にはよらない。これからみかけの活性化エネルギーを求めて見ると，5.5 Kcal/mol という値を得た。この値は NaCl を含む氷の内部摩擦[14]や海氷の誘電的性質[15]から求められる活性化エネルギーの値とほぼ同じ値をを示す。

われわれは微結晶の粗大化のプロセスを16 mm 映画で微速度撮影をしてきた。それによると，NaCl 濃度の比較的大きい時，すなわち 10^{-1}～10^{-2} N の時の微結晶成長の様子は，粒界にあきら



第 18 図 NaCl を含んだ氷の K の値の温度依存性



第 19 図 NaCl を含んだ氷の粒界
(−6℃, 氷飽和空気中で約 50 時間焼鈍した 10^{-1} N の NaCl を含んだ微結晶)

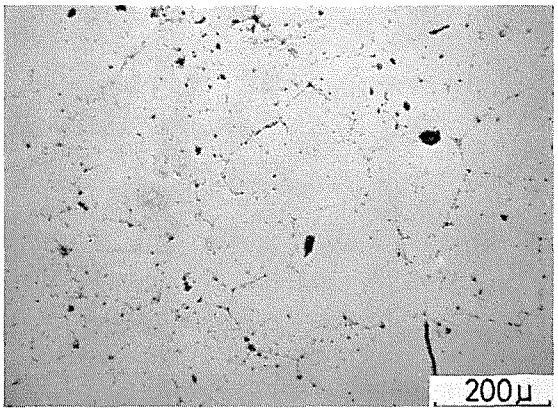
かに液体と思われる相の存在が観察され，結晶粒の粗大化はブラインの膜を介在としてすすんでゆくように見える。すなわち，結晶成長は，固体—液体—固体という過程を通して進むようにみえる。消滅しつつある結晶の氷分子は一たんブラインのなかにとけ成長しつつある結晶の方に移動してゆくのであろう。そしてこのようなプロセスが結晶粒の成長速度を大きくすることに寄与しているように思われる。結晶粒の終段階では，このようなブラインは粒界が一点に会合している三重境界に析出して，第 19 図のように正三角形のブラインポケットを作るようである。

もし氷の粒界エネルギーを，異方性を無視して，λ_{AA} とし，氷とブラインとの界面エネルギーを λ_{AB} とすると，$\lambda_{AB} \leqq \frac{1}{2}\lambda_{AA}$ の関係にある時は，結晶粒界に沿ってブラインが存在しうるが，第 19 図でのような正三角形のブラインポケットでは，ブラインと氷との界面エネルギーは，$\frac{1}{2}\lambda_{AA} \leqq \lambda_{AB} \leqq \frac{1}{\sqrt{3}}\lambda_{AA}$ の関係にあるのであろう。このように，粒界に沿ってブラインが存在する場合結晶の粒界は大体直線あるいは，同符号の曲率となり，隣接する 2 つの結晶粒間の自由エネルギーは 0 の差となり，成長は完全に止まってしまう。

第 20 図は NaCl を 10^{-2} N 含む氷を十分結晶成長させたあと，未飽和の空気にさらし昇華

させたあとの写真である。この写真にみられるように粒界にあったブラインはもとの粒界の跡をのこしてガラス面の上に残っているのである。

ベンガラのような固体粒子は結晶粗大化を抑制した。この作用は固体粒子が粒界の真実接触面積を減少させる結果として一応の説明が与えられた。しかし代表的な化学的不純物である HF と NaCl の粗大化に及ぼす影響を調べたところ，両者は全く逆の効果を示した。すなわち HF を含んだ試料では濃度が大きくなると粗大化は抑制されたが，NaCl では逆に促進されるのである。これは多分，氷に対する HF と，NaCl の化学的性質の相異によるものと思われるが，その本質の解明は将来の研究にまたねばならない。



第 20 図　NaCl を含んだ氷の昇華のあとで写したガラス面

(−5°C で，約 60 時間，氷飽和空気中で焼鈍し，次に昇華させた後のガラス表面の写真)

第 4 表に，HF 及び NaCl を含む氷，及びベンガラを含む氷の結晶の K と n の値をいろいろな温度及び濃度に対して計算し表示した。この表をみると，HF を含む氷では K は濃度の増大，焼鈍温度の低下とともに減少する。しかし NaCl を含む氷では K は濃度と共に増え，n は減少する。そして温度が下ると K も n も共に減少する。このように，この実験では，K も n も温度や濃度によって変り，決して普遍的な常数ではなかった。これは (1) 式を形式的に，ガラス面上での二次元的結晶の粗大化にあてはめたことにもよるが，著者がここに示したごとく，不純物や，界面の性質によっても著しく変るのである。

IV. 結　　語

スライドガラス上に水の薄膜をぬって急速凍結させてつくった氷の微結晶について 2 次元的な結晶粗大化の過程が研究された。粗大化の過程は，0°～−10°C の温度範囲について，氷の純度，附着面，焼鈍の雰囲気をかえて観察された。実験からえられた主な知見をまとめると次のようになる。

(1)　氷の微結晶の平均粒径の粗大化は，最初は早い速度で行なわれ，時間がたつと共に減少してゆく。平均粒径と焼鈍時間の関係は，$D=Kt^n$ の式で表現されることがわかった。指数 n は，この実験の場合，温度，氷の純度に依存した。純氷の場合融点近くで 0.45，−10°C では 0.08 の値を得た。したがって −10°C 以下の低温では，成長速度は近似的に時間に逆比例すると考えて良い。

(2)　常数 K は主に温度の関数である。実験的に求められた K の温度依存性から，活性化エネルギーを求めると，23.1 Kcal/mol を得た。これは氷分子の緩和現象から求められた値のほぼ 2 倍に近い。

(3) 氷の附着面をアクリル樹脂にとりかえたり，氷を成長させる雰囲気をケロシンでおきかえると粗大化の速度はおちる。また，微結晶の粗大化の速度は添加する不純物によっても影響される。HF を含む氷では濃度の増大と共に速度はおちるが，NaCl を添加したときは濃度の増大と共に増すという結果がえられた。またベンガラのような固体微粒子を投入すると粗大化は抑制される。

おわりに，この研究を行なうに当って，終始，黒岩大助教授の御指導，御忠告によって進められた。又，北大低温研の諸氏には，深い関心と多くの討議をしていただきました。ここに併せて深く感謝の意を表わします。

文　　献

1) Rigsby, G. P. 1960 Crystal orientation in glacier and in experimentally deformed ice. *J. Glaciol.*, **3**, No. 27, 589–606.
2) Carte, A. E. 1961 Grain growth in ice. Bulletin de'l' Observatoire du Puy de Dôme 2^{e} Sér., **3**, 129–136.
3) Roos, D. S. 1966 Two-dimensional grain growth in ice. *J. Glaciol.*, **6**, 45, 411–420.
4) 樋口敬二 1957 A new method for recording the grain-structure of ice. *J. Glaciol.*, **3**, 22, 131–132.
5) Knight, C. A. 1961 Curved growth of ice on surfaces. *J. Appl. Phys.*, **33**, 5, 1808–1815.
6) Beck, P. A. et al. 1949 Grain growth in high purity aluminum and in aluminum-magnesium alloy. AIME, oct. 1–23.
7) Jellinek, H. H. G. et al. 1969 Grain growth in polycrystalline ice. phys. stat. sol. **31**, 413–423.
8) Byrne, J. G. 1965 Recovery, Recrystallization and Grain Growth. Macmilian Com. New York 173. pp.
9) Kingery, W. D. 1960 Regelation, suface diffusion, and ice sintering *J. Appl Phys.*, **31**, 5, 833–838.
10) Glen, J. W. 1953 Rate of flow of polycrystalline ice. Nature **172**, 22, p. 720.
11) 黒岩大助・他 1959 多結晶及び単結晶の氷の内部摩擦. 低温科学，物理篇，**18**, 97–114.
12) 日本金属学会編 1957 転位論の金属学への応用. 丸善，pp. 376.
13) 水野・黒岩 1969 Autoradiography で観測した氷の不純物の偏析. 低温科学，物理篇，**27**, 41–52.
14) Kuroiwa, D. 1964 Internal friction of ice. I, II. *Contr. Inst. Low Temp. Sci.*, **A 18**, 1–62.
15) 藤野和夫 1967 海氷の誘電的性質に関する研究. 低温科学，物理篇，**25**, 127–169.

Summary

Two-dimensional grain coarsening of ice microcrystals frozen on a slide glass was measured as a function of the annealing temperature. The measurements were made in the following manner; in order to prepare the microcrystal specimen, a small quantity of pure water was brushed over a clean slide glass cooled previously at −15°C. The specimen was annealed in a brass box filled with ice-saturated air at a constant temperature. Grain coarsening of the microcrystals was observed and photographed by an ordinary and 16 mm cinematographic cammera at given time intervals.

The grain coarsening can be expressed by the empirical formula of $D=Kt^{n}$, where

D is the mode diameter of the microcrystals, t the annealing time of specimen, K and n are temperature depending constants. The values of exponent n were found to be 0.44～0.05 at a temperature range 0°～−10°C. The average activation energy of boundary migration obtained by plotting $\ln K$ against T^{-1} was 23.1 Kcal/mol.

In order to study the mechanism of boundary migration, the present experiments were carried out by changing relative values of interfacial energies. First, the ice-saturated air was displaced by a kerosene environment, where the rate of grain coarsening became smaller than that in ice-saturated air. Next, the slide glass was replaced by Acrylite, and the rate also decreased in comparison with that on the slide glass. The rate of grain coarsening of HF-doped ice decreased with the increasing concentration of HF. The rate of coarsening of NaCl-doped ice was in reverse proportion to the concentration of NaCl. When ice contains fine solid particles, for example rouge powder composed of FeO, the rate of grain coarsening was very slow even near the melting point of ice, suggesting that the solid particles precipitated along the grain boundaries acted as effective obstacles against the boundary migration.