



Title	氷の微結晶の粗大化に関する研究 II
Author(s)	鈴木, 重尚; SUZUKI, Shigenao
Citation	低温科学. 物理篇, 28, 33-45
Issue Date	1971-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18136
Type	departmental bulletin paper
File Information	28_p33-45.pdf



氷の微結晶の粗大化に関する研究 (II)*

鈴木重尚
(低温科学研究所)
(昭和45年8月受理)

I. 緒言

前報告¹⁾では、氷の再結晶の研究を進めるに当たり、もっとも基本的な現象の一つである結晶粒の成長の過程を調べるため、低温室内で冷やしたスライドガラスの上に作った微結晶の平均粒径の粗大化の速度を求め、それに及ぼす不純物 (NaCl, HF, 固形包合物など) や、結晶に接している雰囲気の影響などについて考察した。この報告では、統計的な観測ではなしに、ある特定の結晶に注目してそれが粗大化してゆく過程を詳細に観察し、粒界の移動方向と速度、及び結晶の異常成長をとりあつかう。また、平衡状態における形態等を位相幾何学的立場から考察をすすめる。

II. 実験の方法

実験の手順、微結晶作成の方法、及び装置については前報告と全く同じであるので省略をする。但し、本報告で取り扱う試料は、純氷で、かつ氷飽和空気中で長時間熱処理した氷について研究をすすめる。

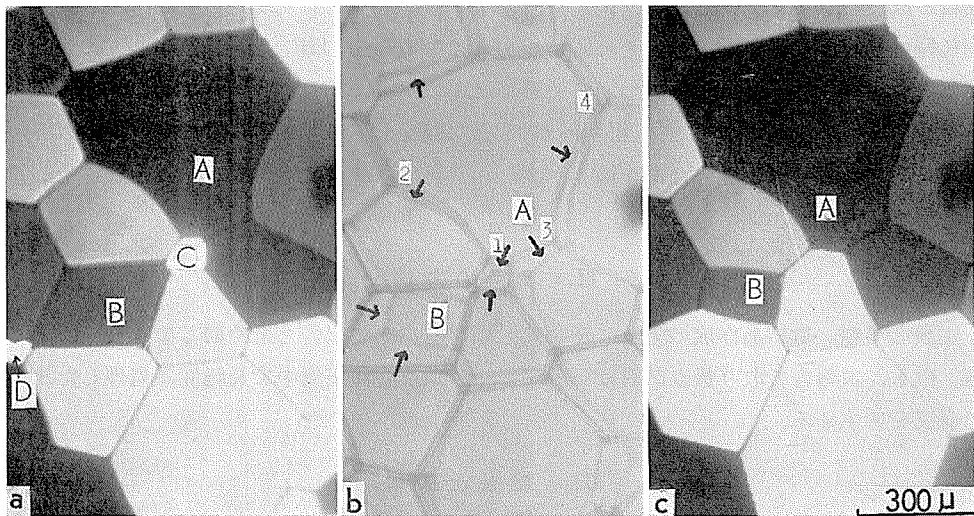
III. 結果と考察

i) 純氷の微結晶の粗大化に伴う粒界移動の方向

スライドガラスのうえにつくった2次元的な微結晶の成長過程を微速度映画にとつてくわしく観察すると、ある結晶がこれに隣接する結晶を食って成長することがみられる。結晶粒の成長または、粗大化の過程はとりもなおさずその結晶をかこむ粒界の移動現象である。粒界移動は隣接する結晶粒間の自由エネルギーの差によっておこる。そしてこの差は、第1近似として界面自由エネルギーとその界面をはさんでいる2つの結晶粒の曲率に比例する量と考えてよいだろう。わん曲した粒界の場合粒界を境に2つの結晶粒に分離して考えて、その一方の側が凸でこれに対する他の側が凹であるとするとき界面がびたりと合うためには、一方の側の曲率半径が、他の側の負の曲率半径に等しいことになる。故に今、曲率半径 R の粒界を考えると、両側の部分の間の1原子あたりの自由エネルギーの差は $2\sigma/R$ に比例する量である²⁾。一般的にいて結晶の内側からみて外に向って凸な曲率をもつ粒界でかこまれた結晶は、自由エネルギーが高いから熱力学の原則に従ってそのような結晶粒は、より自由エネルギーの低い状態にな

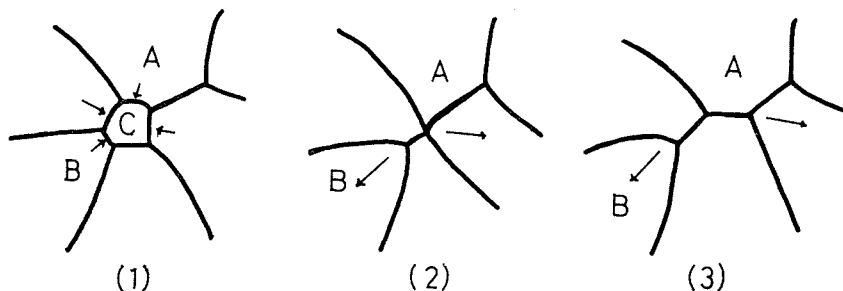
* 北海道大学低温科学研究所業績 第1093号

ろうとする。もしこの考えが正しいとするならば粒界は曲率の中心に向かって移動をしてゆくはずである。ある特定の結晶に注目して、顕微鏡にセットした16mmシネカメラで粒界移動を時間的に観測してみた。第1図にその代表的一例を示す。a図は -4°C で氷飽和の空气中で24時間熱処理したあとの微結晶の写真である。c図は、a図の写真をとったあと2時間経過してから同じ場所を再び撮影したものである。そしてb図は比較をするために、a図の状態とc図の状態を二重に露出して撮影したものである。これらの写真からわずか2時間の間に結晶粒Cが消失し、その結果として粒界がどのように移動したかがわかるであろう。第2図は写真aのなかの結晶A, B, Cに注目してその粒界移動を示したスケッチである。(1)は最初の状態であり第1図aの写真に該当する。(3)はその2時間後の状態であり第1図cの写真に該当している。(2)はその途中である。図に示した矢印は粒界の移動方向を示している。第1図aで結晶粒Aに注目すると、この結晶は9つの結晶に隣接していて、それぞれ曲率半径の異なる粒界



第1図 粒界移動の方向

-4°C の氷飽和空気中の雰囲気中で、aは試料作成後、約24時間後、cは、それより2時間後に写した写真である。bは、24時間後と、26時間後とで粒界移動の様子を比較するために写した二重写真である



第2図 結晶A, B, Cの成長, 縮小, 消滅

第1図の結晶A, B, Cが、粒界移動の結果、1時間どう変化するかを描いたものである

でかこまれている。しかも粒界の多くは外に向って凹である。したがって結晶 A の自由エネルギーは隣接する結晶よりも低いと考えられる。事実 2 時間後には第 1 図 c の写真にみられるように大きく成長したのである。結晶粒 B, C についてみると立場は逆で、2 時間を経ずして B は縮少し C は消滅してしまった。結晶粒 C は第 1 図 a にみられるように外に向って凸な粒界でかこまれ、四方から縮少を強いられ、消滅し、第 2 図 (2) の状態になった。つづいて結晶粒 B が縮少し始め、ついには (3) の状態になった。もし粒界エネルギーの異方性がそんなに大きくないならば (筆者は、この後の報告³⁾で、粒界エネルギーの異方性について詳しく報告する)、三叉粒界は互いに約 120° の角度で交わった方が安定であるということが容易に導びかれる。したがって第 2 図 (2) にみられるような 4 個の結晶が 1 点で接している場合には不安定で、直ちに移動を開始して平衡状態になろうとする。また実際の観測結果もそのことを裏付けている。

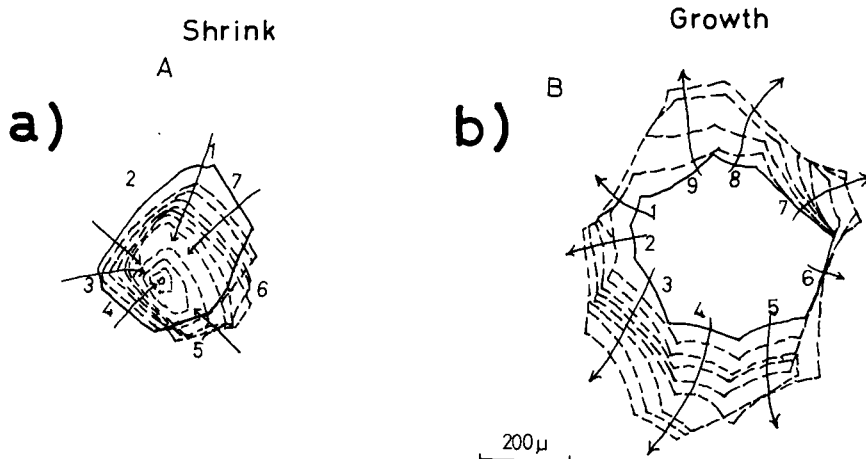
ところでここに見奇妙な事実がある。第 1 図 a の写真のなかのひし形の結晶 B に注目しよう。B は直線的な粒界でかこまれているから曲率半径は無窮大となり相隣の結晶間の自由エネルギーの差は、きわめて小さい筈である。またコーナーにつながる三叉粒界もほぼ 120° に近い角度で交わっている。したがって B は熱力学的に安定で縮少するようには思われぬ。しかし 1 時間後には写真 c に示すように、大きな速度で縮少したのである。その理由はひし形の一对のコーナーに位置している小さな結晶 C と D とが消失した瞬間に、それまで直線的であった粒界は、第 2 図 (2) のスケッチに示すように曲がり、B 結晶の自由エネルギーを高めたと解釈される。

粒界が曲率中心に向って移動する現象を原子や分子の移動で説明しようとするとき次のようにいえることができるだろう。すなわち曲った粒界の凸な外側は張力をうけているので、空孔の数が内側の凹な部分に比べて多い。そうすると空孔は粒界をよぎって凸な側から凹な側に移動しようとする。そうすると、そのみかえりとして原子は空孔と反対方向に移動するという拡散の現象である。その結果、粒界は曲率中心に向って移動するのである。

粒界が曲率の中心に向って移動するとき、その粒界の両端の三つの粒界の交点 (これを三叉点と呼ぶことにする。) がもし固定されていると仮定すると、粒界が曲率の中心に向って移動するに従って曲率半径は次第に大きくなり、ついには直線となって粒界をはさむ両側の結晶粒間の自由エネルギーの差はなくなるか、あるいは非常に小さいものになってしまう。その結果粒界移動の速度が時間とともに減少するか、あるいは止まってしまう筈である。しかし顕微鏡映画によると、大抵の場合粒界移動と共に、両端の三叉点も移動するので粒界の曲率は 0 にはならない。これは、一つの粒界が移動すると三叉点での平衡角度がくずれ、不安定になる。そうすると三叉点は自由エネルギーを減らそうとして移動せざるを得ない。このようにして結晶粒の粗大化は系全体の自由エネルギーが最小になるまでつづいてゆく。

ii) 個々の粒界移動速度と微結晶の粗大化

第 3 図は、結晶成長を記録した 16 mm 映画のフィルムから、直径を縮少しつつある結晶 A と、成長しつつある結晶 B をそれぞれ選びだし径径の時間的変化を 1 時間毎にスケッチしたものである。何れも実線が最初の結晶の外周である。 -1°C で、熱処理を開始してから約 20 時



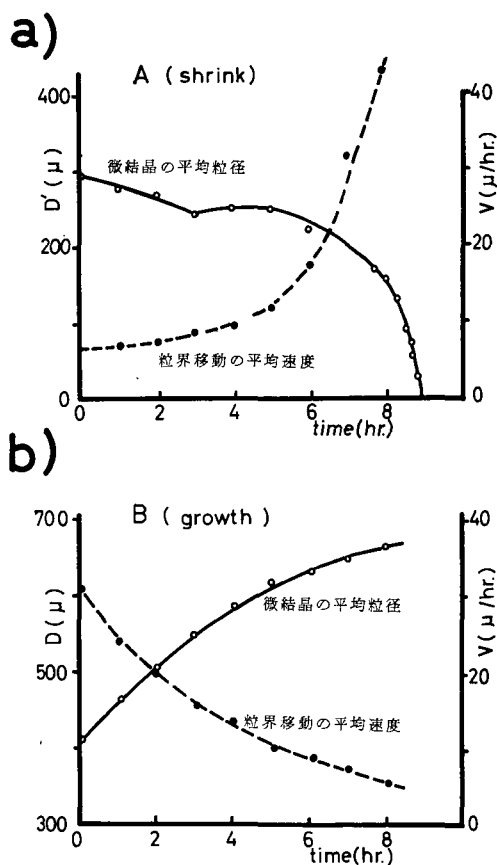
第3図 微結晶の時間による変化

-1°Cで氷飽和雰囲気中で約20時間熱処理した時の結晶の形が実線で示される。点線は1時間毎の結晶の形を描いたものである。a)は縮少する場合、b)は成長する場合である

間後に観測を始めた。図にみられるようにAの縮少過程も、Bの成長過程も、もとの形に相似に進行するのではない。形は時間とともに複雑に変わってゆく。A結晶は消滅する直前になるとその縮少速度はきわめて大きくなる。したがって第1図aの最後の3つの点線で示した結晶の外形は1時間毎に記録したものではない。最後から4番目の点線から結晶が消滅してしまうまでには34分しかかからなかった。

第4図(a)(b)は、A結晶、B結晶の縮少または成長過程と、その平均速度を図示したものである。この図で縦軸にとってある粒径 D' というのは、キルピメーターで測った結晶の外周を π で割った値である。

ところで第3図のスケッチに示すように結晶の個々の粒界移動の速さは、決して一様でない。すなわち隣接する結晶との境界が比較的直線に近いとみられる部分、例えば粒界6では、移動はほとんどない。結晶の中心からみて外に向って凹の曲率をもつ粒界2, 3, 4, 5, 7, 8, 9などは著しく移動している。



第4図 結晶A, Bの成長(又は縮少)曲線と粗大化速度曲線

第1表 結晶 A, B の個々の粒界の平均移動速度と、粒界の両側の結晶の C 軸に関する方位差角との関係

結 晶 A (縮少)			結 晶 B (成長)		
粒界番号	方位差角	粒界移動の平均速度 ($\mu/hr.$)	粒界番号	方位差角	粒界移動の平均速度 ($\mu/hr.$)
1	10°	29	1	40°	10
2	98°	12	2	10°	12
3	13°	13	3	24°	24
4	24°	9	4	54°	28
5	53°	16	5	14°	16
6	12°	14	6	28°	0
7	24°	24	7	3°	12
			8	72°	12
			9	21°	14

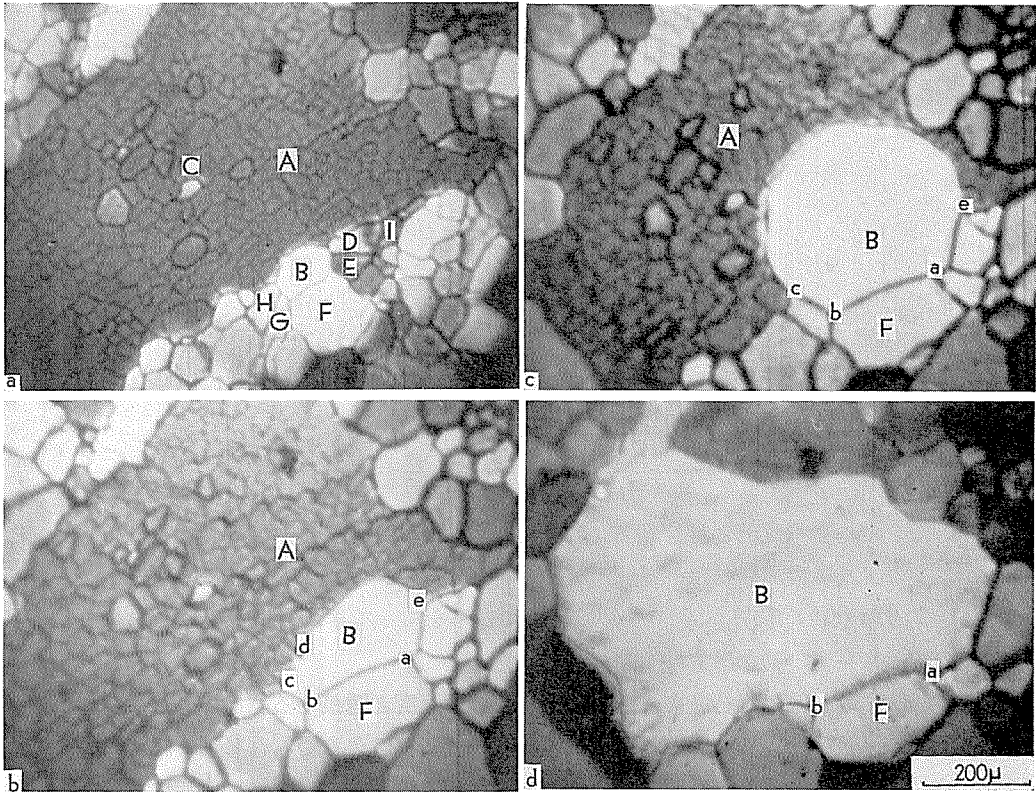
この理由はすでに述べた。また粒界1は、最初の2時間は移動したが、それ以後は止まってしまった。このように粒界移動は不連続におこる場合もある。また、粒界6は直線でごごかなかつたが、約9時間後、粒界5, 7の移動の結果、曲率をもってきた。観測は、ここで打切られたがこの粒界も将来、動き出す可能性がある。

第1表は、A結晶、B結晶の各粒界の平均の移動速度と隣接する結晶の結晶主軸の方位差角を表示している。一般に粒界移動速度は、結晶方位差角によるのみならず、粒界の曲率半径にも依るのであるから、第1表からは、結晶方位差と、粒界速度の関係を直接に論ずることは出来ない。しかし、B結晶に於ける粒界3, 4, 5は共に、500 μ 程度のほぼ等しい曲率半径をもっているのので、この3つについて粒界移動速度を比較すると、方位差角54°で、粒界移動が28 $\mu/hr.$ 、24°で24 $\mu/hr.$ 、14°で16 $\mu/hr.$ となっており、曲率半径が同じであるならば方位差角が大きいほど移動速度が大きくなることを暗示しているように思われる。いいかえると、界面エネルギーが、粒界をはさむ結晶間の方位差に依存するのである。

iii) 結晶粒の異常成長

氷の微結晶の粗大化を統計的に観測すると、一般に粒径分布曲線の形は変わらないで、平均粒径が熱処理にかけた時間とともに増大してゆく。そしてその成長速度は、初めははやいが時間とともにだんだんと小さくなってゆくの普通である。ところがある条件では、ある特定の結晶粒が突然まわりの小さな結晶を食って非常に大きく成長をとげる場合がある。こういう場合を結晶の異常成長という。このような現象は金属やセラミックスの両結晶にもしばしばみられるといわれている。著者の観測によれば、氷でこのような異常成長が観測されたのは、ある特定の結晶粒が多くの副結晶 (Subgrains) からなりたっていて、たまたまこの結晶粒に接していた他の特定の結晶粒が突然成長を始め、内部の副結晶粒を食って大きな速度で成長してゆく場合であった。

第5図にその一例を示そう。第5図 a で A と印した結晶は、無数の30~40 μ の亀甲状の小さな副結晶からなりたっている。偏光顕微鏡でみると、これら副結晶はお互の結晶方位には



第5図 微結晶の異常成長

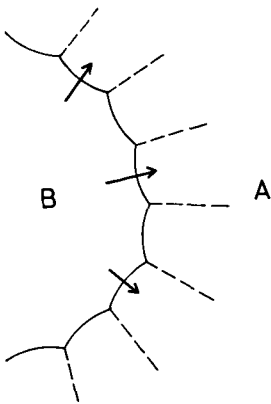
-6°Cで氷飽和雰囲気中で熱処理をする。aは0時間、
bは12時間後、cは30時間後、dは46時間後の写真。
スケールは4枚とも同じである

とんど差がないので一様な色に見える(但し、Cと印した1個の結晶だけは、まわりの副結晶と方位がちがうとみえて白くかがやいている)。この試料を-6°Cの氷飽和の雰囲気の中で熱処理した。写真aの中のBと印した結晶に注目しよう。この結晶は、副結晶をたくさん含んでいるA結晶に接していると同時に、D、E、F、G、Hとしるした結晶とも接している。B結晶は最初はその粒径が約70 μ であった。熱処理を開始するとゆっくりと成長し始めたが、B結晶の粒界は、D、E、F、G、Hの結晶の方に移動し、Aと接している境界は動かなかった。12時間たつと第5図bのように成長した。このときB結晶の粒径は約220 μ であった。この時点でBは多少A結晶の領域にくいこんでいた。それからあと、時間が20時間に達するまでの間はこの結晶はほとんど成長する様子がなかった。あたかもまわりから何らかの作用で成長が阻止されているようにみえた。ところが20時間をこえたところ突然成長を始め30時間後には第5図cのようになった。写真bからcまでは、B結晶の成長はもっぱらA結晶に属する副結晶を侵食することによって行なわれたのである。なぜかというところ粒界e-a-b-cは写真bとcとでほとんど変化がないからである。そして46時間後の写真dにみられるように、はやい速度で結晶Aを侵食していったのである

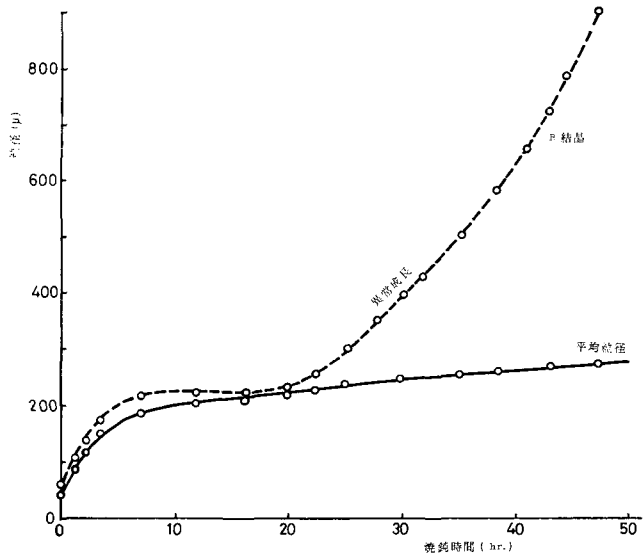
第6図で点線はB結晶の異常成長を示す。実線は、このような異常成長をとげた結晶を除き、熱処理と共に普通に粗大化していった結晶の平均粒径の成長曲線を示す。実線と点線を比べてみると異常成長をとげる結晶の成長速度がある時点から急に大きくなることがわかるであろう。

著者はこれまで、一つの結晶の内部からみて粒界が外に凸であるときは、その結晶粒界は曲率の中心に向かって移動することをのべた。ところが第5図cの写真のB結晶の境界は、逆に曲率中心から離れる方向に移動しているように

みえる。これは一見、矛盾するようにみえるが事実はそのようではない。なぜかというB結晶の粒界は無数の副結晶粒と接しているため第7図のスケッチにみられるように外に向って凹なくつかのセグメントからなりたっていると考えることができる。それ故、各々の副結晶とBとの粒界はそれぞれ曲率中心に向かって動いているのである。



第7図 副結晶と結晶との間での異常成長。粒界移動は、微視的にみると曲率の中心に向っている



第6図 B結晶の異常成長曲線

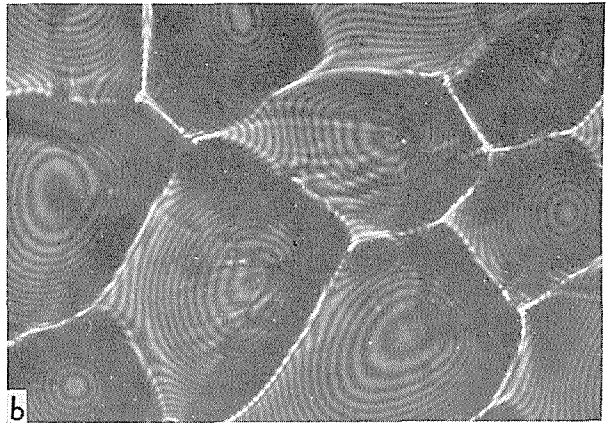
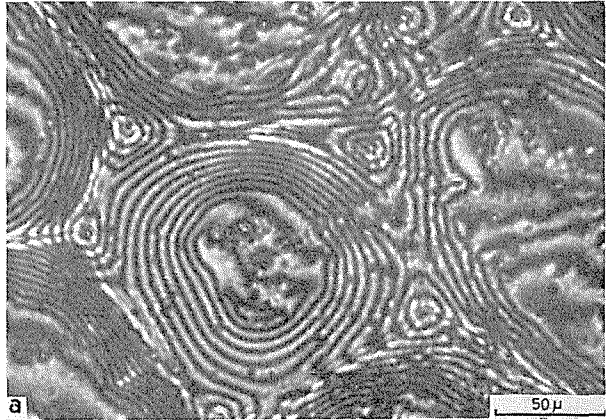
点線はB結晶の粗大化曲線であり、実線はその他の結晶の平均粒径粗大化曲線である

副結晶と接している一つの結晶が異常成長するかどうかは、粒界エネルギー $\sigma_{g,b}$ とこれに接している副結晶粒の粒界エネルギー σ_{sub} との兼合できまるであろう。副結晶同士の結晶学的方位差はきわめて小さい。したがって σ_{sub} は、通常の大傾角粒界の $\sigma_{g,b}$ に比べると非常に小さい値をもっていると考えることができる。事実このために、副結晶それ自身は第5図aとcを比べてみてもわかるように長時間熱処理されてもほとんど成長しなかったのである。直径が d の副結晶に接している直径 D の結晶が副結晶を食って成長するための条件は、J. G. Byrneによれば、 $D/d > 2\sigma_{g,b}/\sigma_{sub}$ という条件を満足すべきである。 $\sigma_{g,b} > \sigma_{sub}$ であるから D は d に比べてかなり大きくなければ、異常成長は示さないであろう。

第6図の成長曲線によれば、熱処理を開始してから約20時間たってからB結晶が突然異常成長を始めたが、そのときB結晶と副結晶の大きさの比は写真観測によると、 $d \approx 30 \mu$, $D \approx 250 \mu$ であったから、 $D/d \approx 8.3$ であった。このことから逆算すると副結晶の粒界エネルギーは、大傾角粒界エネルギーの1/4程度であると推測される。

iv) 氷の微結晶の表面形態に
ついての一、二の観察

第8図 a, b は、氷の微結晶を熱処理し、十分に粗大化させたのち試料の表面に3%のフォルムバールの二塩化エチレン溶液をかけて作ったレプリカ膜に、アルミニウムを真空蒸着して干渉顕微鏡下でとった写真である。試料表面に凹凸があると干渉縞があらわれる。Na ランプを光源として用いたので、各干渉縞の間隔は、高さにして 0.295μ の差があることになる。このレプリカ写真の示す試料は、 -6°C の氷飽和空気中で約30時間熱処理したもので、粗大化した結晶の平均の粒径は約 150μ であった。各結晶粒の表面は、それぞれ同心円の干渉縞を示している。縞の間隔は粒界に近づくほどせまく中央部では広い。したがって結晶粒の中央はほぼ平らであるが、粒界に近づくに従って傾斜し低くなる。写真 b のような干渉縞を示す結晶粒は



第8図 微結晶のレプリカ膜の干渉顕微鏡写真

あたかも石鹼の泡の集合体に似ている。粒界に直角な断面をつくと、粒界に向って深くほれこんだV字形の谷になる。その斜面の形は、粒界エネルギーと表面エネルギーとのつり合いによってきまる。この斜面の傾斜を測定すると表面エネルギーと粒界エネルギーの比を知ることができるが、これについては別に報告する。このような粒界が、三つ、一点に出会ったところ即ち三叉境界、またはY字形境界の中心は干渉縞にみられるように更に深くほれこんでいるのである。

第9図は、HFを濃度にして 10^{-1} 規定ふくむ水を凍結させて作った¹⁾ 微結晶を -4°C で約30時間熱処理した後にうつした顕微鏡写真である。最初の大きさが $30\sim 40 \mu$ 位の微結晶が平均して約 300μ の大きさまで成長した。興味のあるのはこの写真にみられるように大きな結晶の内部に、最初の微結晶の粒界の跡があたかも亜境界であるかのように残っていることである。16mm 映画で撮影された成長過程を観察するとこのような結晶内部にみられる模様は成長する以前の結晶の粒界のあとであって、決して亜境界ではないことが確認される。HFを含んだ水を急速に凍結させると、HFの1部は氷の結晶格子の中にくみこまれるが、大部分は、粒界に析出されてしまう。粒界に析出されたHFは、粒界が移動しても、その大部分はもとの

位置に偏析されたままで残留しているものと思われる。水にとかす HF の濃度を、 10^{-3} 規定以下にするともはやこの現象は観測されなかった。

v) 2 次元の結晶粒の辺数と寿命

最後に、微結晶の粗大化にともなう形の変化、つまり辺の数と、どんな形の結晶がもっとも熱的に安定であるか、どんな辺数の結晶が長生きつづけるかを調べてみよう。

二次元の空間を分割するためのオイラーの式は次のようにあらわされる²⁾。

$$P - E + C = 1 \quad (1)$$

は多ここに P 角形の数、 E は辺の総数、 C は頂点の総数である。そして一つの辺は 2 つの頂点をもち、一つの頂点は、平衡状態では 3 つの辺の交点であると仮定する。すると一般に、 $2E = 3C$ の関係がある。故に

$$P - 1 = E/3 \quad (2)$$

P が非常に大きい場合、 \bar{n} を 1 個当たりの微結晶の平均の辺数とすると

$$E = \sum \frac{nP_n}{2} - E_0$$

ここに n は 1 個の多角形のもっている辺の数、 P_n は n 辺の多角形の数、 E_0 は周辺部の辺の数である。更に

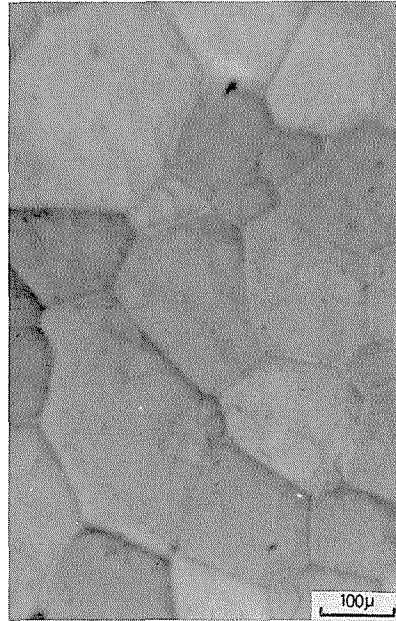
$$\bar{n} = \frac{\sum nP_n - 2E}{\sum P_n} \quad (3)$$

これを前式に代入して変形すると

$$\sum P_n - 1 = \frac{\bar{n}}{6} \sum P_n \quad (4)$$

$\sum P_n$ が 1 より非常に大きい場合、 $\bar{n} \approx 6$ となる。

この式は、最初の微結晶がいろいろな辺数の多角形からなりたっていても長時間熱処理をして十分平衡状態に近づけば、平均的には 6 辺形になってゆくことを意味する。もし、界面エネルギーが方位差によらなければ大きさの等しい正 6 辺形におちつくであろう (もっとも熱力学的に安定な最終状態は粒界を全くふくまない単結晶である。したがって粗大化の現象は、理論的にはすべての結晶が合体し 1 個の単結晶になるまで続くであろう。しかしここではそこまでは考えない)。著者は、スライドガラスの上につくった氷の微結晶の辺数が、粗大化にともない時間とともにどのように変わってゆくかを実測してみた。第 10 図は -4°C の氷飽和の雰囲気中で熱処理を開始してから 3 時間後、18 時間後、43 時間後に撮影した結晶の顕微鏡写真から、それぞれの辺をもつ結晶の数の頻度分布曲線を描いたものである。この図にみられるごと

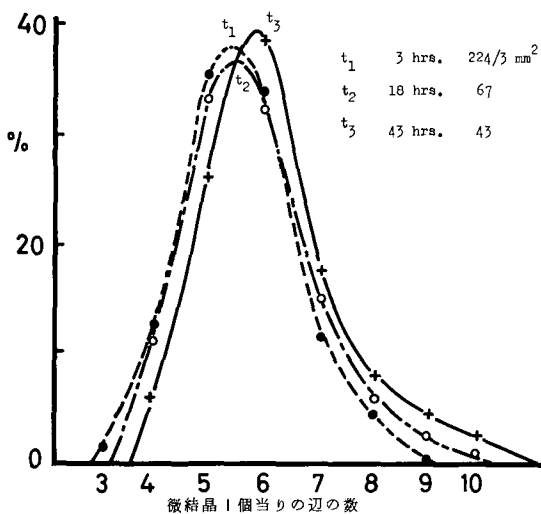


第 9 図 HF (10^{-1} 規定) を入れた氷の表面、 -4°C で氷飽和の雰囲気中で約 30 時間熱処理した後の顕微鏡写真

く成長の初期においても、また成長の後期においても、観測された多角形の辺数の頻度分布曲線はほとんどかわらなかつた。すなわち、試料をつくってから3時間熱処理しただけで、平均的な辺数はほとんどが6近くであることがわかる。

一般に結晶が粗大化してゆくとき、ある結晶は食われ、ある結晶は成長する。かくて個々の結晶は時間と共にその大きさと形を変えてゆく。それ故第10図の分布曲線 t_1 で最大頻度をあたえた6辺形の結晶が t_3 の分布曲線をあたえた43時間後まですべて生き残りうるとは限らない。なぜかという最初の6辺形の結晶はすべて一つのこらず熱力学的に安定であったとは限らないからである。そこで最初の t_1 という分布をあたえたいろいろ

な辺数の結晶のうち、何辺形の結晶がどういう割合で時間と共に消失し、何辺形の結晶が最後の t_3 の分布曲線を与え、43時間後まで生き残りえたかを調べよう。第11図は、この試料の熱処理開始後3時間後におけるいろいろな辺をもつ多辺形の数を棒状ダイアグラムで示したものである。この時点で顕微鏡の視野 3 mm^2 のなかに存在した結晶の総数は224個でその内訳は、3辺形は2個、4辺形は30個、5辺形は78個、6辺形は76個、7辺形は23個、8辺形は10個、9辺形は5個という分布であった。これを頻度分布曲線としてあらわしたのが、第10図の t_1 の曲線である。さて、この試料をそれから2時間たったあと、再び調べてみると、斜めのハッチングで示す数の結晶が消失してしまった。すなわち、消失した結晶は、 t_1 の時点で2個あった3辺形は全部消失し、4辺形であったものは30個のうち28個が消失し、2個生き残っていた [なおこの2個の結晶は、この時点(5時間後)では3辺形に変形していた。したがって、やがて次の段階として消失の運命にある]。5辺形は78個のうち約10個が消失し68個が生き残っていた。次に、15時間たったあとで再び調べると(熱処理後18時間後にあたる)、生き残っていた2個の4辺形は消失し、5辺形は68個のうち大部分が消失しわずか2個(ドットをうった部分で示す)しか残っていなかった。 t_1 の時点で6辺形であった結晶は、この時点になって始めて76個のうち40個が消失して、26個(ドットをうった部分とクロスで印した部分)が残っていた。7辺形以上の結晶は未だ1つも消失していなかった。このようにして、最後の43時間をすぎて生き残っていた結晶の総数は43個で、そのうちわけは、最初(t_1 で)に6辺形であったものはわずかに5個、7辺形であったものは13個であり、最初から最後まで生きつづけたもっとも寿命の長いものは、8辺形と9辺形とであった。第11図は、最初の熱処理を開始してから、3時間後に測定した時点での結晶形に注目して、それが43時間後まで生きの



第10図 個々の結晶の辺数の頻度分布曲線

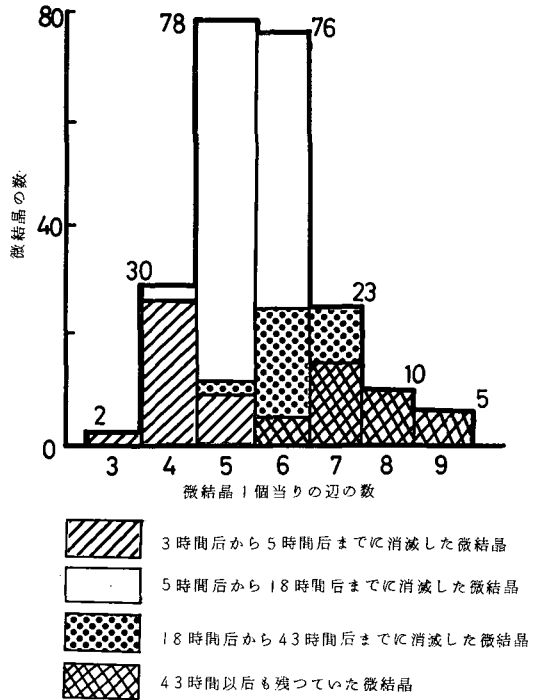
-4°C で、水飽和雰囲気中で熱処理した試料についてのものである。 t_1 は試料作成後3時間後、 t_2 は18時間後、 t_3 は43時間後の個々の結晶の辺数の頻度分布曲線である。測定した結晶数は、それぞれ224, 67, 43個であった

こったものの数を示すのである。つまり熱処理を開始してから43時間後には、最初に、5辺形、4辺形、3辺形であった結晶は1個も生残り得なかったのである。ここで改めて43時間後での43個の結晶の最終状態における辺の数の頻度分布を調べてみると、第10図に示す t_3 のような曲線となった。最多頻度を示しているのは6辺形である。最初8辺形と、9辺形であった結晶は全部、43時間後まで生きつづけたが、43時間後の辺の数はもとのままであるものもあれば、ちがっているものもあった。しかし t_3 の頻度曲線にみられるように6辺形のものが、もっとも頻度の高い辺数であった。但し、筆者の観測では、43時間後の t_3 の曲線に示したように、最初は1個も存在していなかった10辺形の結晶が1個あらわれている。この結晶は多分異常成長したものであると思われる。なお、 t_3 の時点での6辺形の各夾角を実測してみると、その範囲は $100^\circ \sim 145^\circ$ であった。その中で、 120° の角をもつものは、その75%程度であった。

6角形以外の形の結晶でも、平衡状態に近づくためには、各頂点で面角が 120° 近くの値にならなければならない。このため

6より小さな辺数の結晶は、粒界が外に凸の曲率をもつことになるであろう。また反対に、6以上の辺数をもつ結晶は外にむかって凹の曲率をもつことになるであろう。このことから6辺形以下の辺数をもつ結晶は、縮少し消滅していく傾向がある。又、6以上の辺数をもつ結晶は成長してゆくであろう。しかし、その途中で何らかの原因で、辺数を減じて6以下になってしまった場合には、その結晶は縮少し消滅することもありうる。微結晶はこのように複雑な成長、消滅の過程を経ながら全体として数を減じ、平均の粒径を増加させてゆくのである。

-4°Cで3時間熱処理した試料中での微結晶1個当たりの辺の数の分布



第11図 結晶形の辺数と寿命及び生存数の関係

縦軸は結晶の数、横軸は結晶形の辺数。この図の外側の太い枠で囲んだ棒の高さは、-4°Cで3時間熱処理した試料につき、その時点で存在する結晶の数を示す。その中の区別は、その各種結晶が時間の経過とともにどのようにその数を減じてゆくかを示す

IV. 結 語

前報告 (I) に続いて、スライドガラス上に水の薄膜を塗って急速凍結させてつくった氷の微結晶を熱処理して、粗大化の過程を研究した。この論文では、個々の結晶に着目して粒界移動の方向や速度、異常成長、粗大化にともなう結晶の形態変化、表面構造などを調べた。観測された事実をまとめると、次のようになる。

1. 粒界移動は曲率の中心に向って動く。その移動速度は σ/R に比例し、一つの結晶が消失する寸前では速度は非常に大きくなる。

2. 結晶の異常成長が観測された。異常成長をおこす結晶は、その内部に多くの副結晶粒を含む結晶に接しているものであった。副結晶それ自身は熱処理にも粗大化を示さなかった。異常成長する結晶の粒界は、みかけ上曲率の中心から遠ざかるように動く。しかし、局部的にみれば副結晶の曲率中心にむかって動いているので矛盾はない。

3. 熱処理して粗大化した結晶の表面を、干渉顕微鏡で観察した。干渉縞は 100μ 以上の大きい結晶粒では中央部は平らで粒界がすどくほれこんでいるが、 100μ 以下の小さい結晶の表面は結晶の外に向って凸な形態であることを示す。

4. HF を含む氷の微結晶を粗大化させると、最初の結晶粒界が成長した結晶粒の内部にのこっていることが観測された。

5. 粗大化にともなう個々の結晶の形を統計的にしらべると粗大化と共に 6 辺形に近づいていく。

最後にこの報告を書くにあたり、低温科学研究所の黒岩大助教授に論文の推敲、実験結果の検討に多くの時間を割いていただきました。ここに厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 鈴木重尚 1969 氷の微結晶の粗大化に関する研究 (I). 低温科学, 物理篇, **27**, 53-75.
- 2) J. G. Byrne 1965 Recovery, Recrystallization and Grain Growth. Macmillan Co., New York 173 pp.
- 3) 鈴木重尚 1970 氷の粒界エネルギー. 低温科学, 物理篇, **28**, 47-61.
- 4) W. E. Kingston 1951 The Physics of Powder Metall., McGraw-Hill 143-177.
- 5) D. Mclean 1957 Grain Boundary in Metals. Oxford Univ. Press, Amen House, 337 pp.

Summary

Two-dimensional grain coarsening of ice microcrystals produced on a slide glass was investigated cinematographically as a function of the annealing time. The grain coarsening is achieved by the consumption of neighbouring crystals. This paper contains the following subjects: the preferred direction on grain boundary migration, abnormal growth of grains, change of crystal shape occurring during grain coarsening and surface structures of developing crystals. The obtained results were:

1. Curved grain boundaries migrated towards the center of curvature. The rate of migration of the curved boundary was proportional to σ/r , where σ was the specific boundary energy, r the radius of curvature. The obtained values of the rate of migration are listed in table 1.

2. As reported previously, the rate of grain growth decrease with time at a given temperature. However, when a grain was adjacent to a comparatively large grain composed of many sub-grains, it grew at an abnormally rapid growth rate amalgamating sub-grains. In this case, no grain coarsening occurred between the sub-grains. The

curved boundary of an abnormally growing grain migrated apparently towards the reverse direction of the center of curvature. This situation seems to be quite opposite for the ordinary migration direction of curved boundaries. However, if we assume that the boundary of abnormally growing grains consist of many segments convexed to the sub-grains, there may be no contradiction between the two modes of the migration.

3. The surface structures of growing crystals were observed by use of an interference microscope. Interferograms indicated that deep grooves were formed at the grain boundaries as a result of annealing within vapor saturated atmosphere and that the center portion of grains larger than $100\ \mu$ in diameter was comparatively flat and smooth, but grains less than $100\ \mu$ in diameter had convex surfaces.

4. When a grain coarsening occurred between pure ice crystals, no structure was observed at the surface of the developed crystals. But when a grain coarsening occurred between HF doped ice crystals, discernible structures were observed at the surface of the grown crystals. Grown crystals showed many traces of boundaries between the original microcrystals. These surface structures suggest that HF-impurities segregated at the original boundaries were left behind the boundary migrations.

5. Change of individual crystal shape occurring during coarsening was observed. Two-dimensional ice crystals formed on the slide glass consisted of various shapes from trilateral to nonagonal. After annealing for a considerable length of time, the frequency distribution curve of the shape of developed crystals showed that the maximum of the curve approached a hexagonal shape.