



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 氷の微結晶の粗大化に関する研究 III   |
| Author(s)        | 鈴木, 重尚; SUZUKI, Shigenao  |
| Citation         | 低温科学. 物理篇, 28, 47-61  |
| Issue Date       | 1971-03-25  |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/18137">https://hdl.handle.net/2115/18137</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 28_p47-61.pdf   |



## 氷の微結晶の粗大化に関する研究 (III)\*

— 氷の粒界エネルギー —

鈴木重尚

(低温科学研究所)

(昭和45年8月受理)

### I. 緒言

われわれは前報告 I, II において氷の微結晶が熱処理によって粗大化してゆく現象を報告した。これらの報告でしばしば述べたように粗大化を進める駆動力は粒界の界面エネルギーであることをしばしば指摘してきた。したがって粒界エネルギーが相隣る結晶粒の方位差角によってどのように変るかを測定しておくことはもっとも基本的なことがらである。液相の水がその気相と接しているときの界面エネルギー、すなわち水の表面張力の測定は比較的容易で、その正確な値は古くから求められている。しかし、固相の氷と気相の水蒸気との界面エネルギー  $\sigma_{SL}$ 、や氷と水との界面エネルギー  $\sigma_{SL}$ 、氷と氷の界面エネルギーすなわち、われわれがここで取扱おうとする粒界エネルギー  $\sigma_{g.b}$  の直接測定は困難な課題の一つである。全属結晶では粒界エネルギーを求める多くの研究がなされてきた<sup>1)</sup>が、氷の粒界エネルギーについての測定は、われわれと時を同じくして研究をすすめていた Ketcham と Hobbs<sup>2)</sup> とが報告しただけである。彼らは、氷が融液のなかで成長しつつあるとき、水と氷の界面にあらわれた粒界の溝の角度を測定して粒界エネルギーを求めた。このためまず固一液界面のレプリカ膜を作ってそれを干渉顕微鏡で観測し、 $\sigma_{g.b}$  の値として  $65 \pm 3 \text{ erg/cm}^2$  という値を得た。しかし  $\sigma_{g.b}$  の結晶の方位差による変化は余り詳しく調べていない。固一液界面のレプリカをつくるにはいろいろな化学的処理を必要とする。レプリカ材料であるフォルムバールの溶媒である 2 塩化エチレンは一応氷をとかさないとすることを前提にしている。しかし、黒岩と Hamilton<sup>3)</sup> が示したように 2 塩化エチレンを溶媒とするレプリカ液は氷の表面、とくに表面の自由エネルギーの高い場所を溶解し、腐蝕像をつくる。したがってレプリカ液をかけられた氷の固一液界面は真の水と氷の界面を与えるものではなく、2 塩化エチレンと氷との界面をあたえているというべきである。それで著者は次に述べるように Ketcham と Hobbs とはちがって化学的処理を必要としない二つの方法で氷の粒界エネルギーの相対値を求めた。以下はその詳略な報告である。

### II. 実験の方法と結果

#### i) 三叉粒界の夾角から粒界エネルギーを求める方法

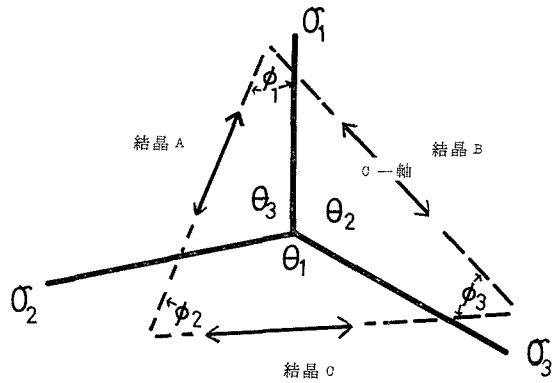
##### ① 原理

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第 1094 号

第1図に示すように、3つの結晶が一つの線で出会っている三叉粒界を考える。三つの粒界面（それぞれの粒界エネルギーを $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ とする。）は紙面に垂直であると仮定する。粒界は一般にはその両側の結晶粒間の方位差により異なるエネルギーをもつ。高温で、長時間熱処理し、ほぼ平衡状態に達したときは次の関係式がなりたつ<sup>4)</sup>。

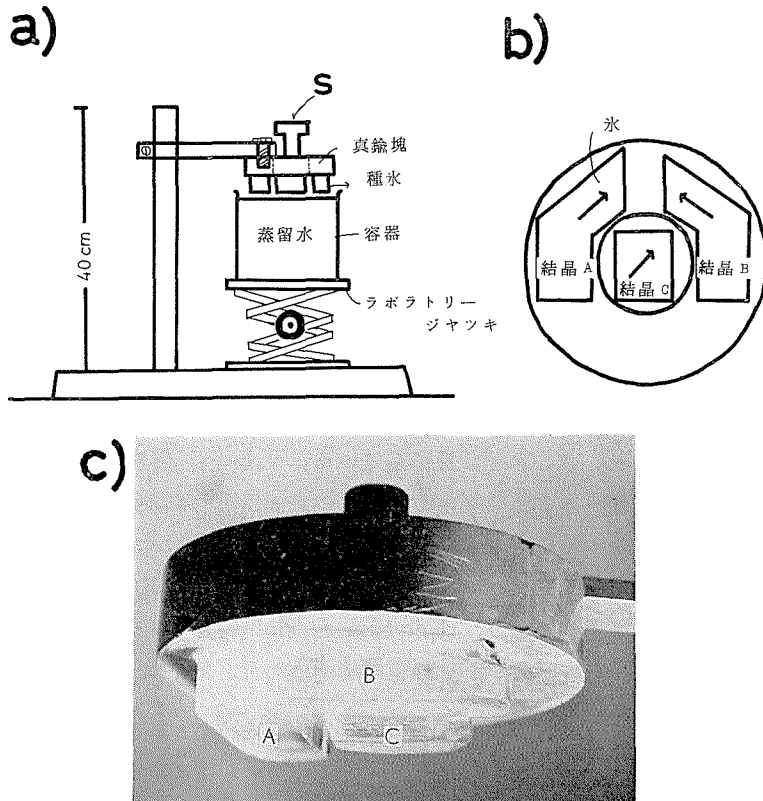
$$\frac{\sigma_1}{\sin \theta_1} = \frac{\sigma_2}{\sin \theta_2} = \frac{\sigma_3}{\sin \theta_3} \quad (1)$$

従って粒界のはさむ角 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ を正確に測定すれば、 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ の間の比が求まるのである。もし、三つの結晶のうち二つの結晶の方位を固定し、一つの結晶の方位だ



第1図 三つの結晶と三叉粒界

図中の矢印は結晶方位を示す。 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ は各粒界のエネルギーを表わす



第2図 実験装置

- a) 装置略図
- b) 種水の配置
- c) 真鍮塊に固着されている種水の写真

けが変わるように三叉粒界を作れば、固定されている二つの結晶間の粒界エネルギーを基準として、他の粒界のエネルギーを方位差の関数として知ることが出来る。

## ② 装置及び試料の作成と処理

実験装置は第2図 a) に示すように  $-3^{\circ}\text{C}$  の低温室で、蒸留水を容器に入れて、融点近くに冷やしておく。そして、図に示すようにしんちゅうのブロックにとりつけた種氷を水面すれすれに接触をさせる。そうしてラボラトリージャッキを静かに下げてゆくと、種氷から三つの結晶を成長させることが出来る。種氷の単結晶はしんちゅう塊にはりつけるとき、あらかじめ所定の方位をとるようにする。第2図 (b) はしんちゅうのブロック面を下からみたところである。結晶 A と B は一定位置に固定されているが、まんなかの結晶 C は、a) 図の S と印されたしんちゅう製の回転棒の先にはりつけられていて、A, B に対し任意の角度で固定できる。一定方位の A, B 間の粒界に対し、結晶 A, C 及び B, C 間の粒界はその都度、方位を適当に変えることができる。しんちゅうの塊の裏面に三つの結晶が固定されている様子は、第2図 c) の写真に示されている。水の中で種づけされ、成長してゆく三つの結晶は、やがてぶつかり合っしんちゅう面に垂直な三叉粒界を形成する。氷の厚さが約 1 cm に達したとき、氷を水中からとり出し、しんちゅう塊にはりつけられた種氷を残して、成長した部分を切断する。三つの種氷のうち C の向きだけを変えると同じ種氷で異なった方位をもつ試料をつくることのできる。

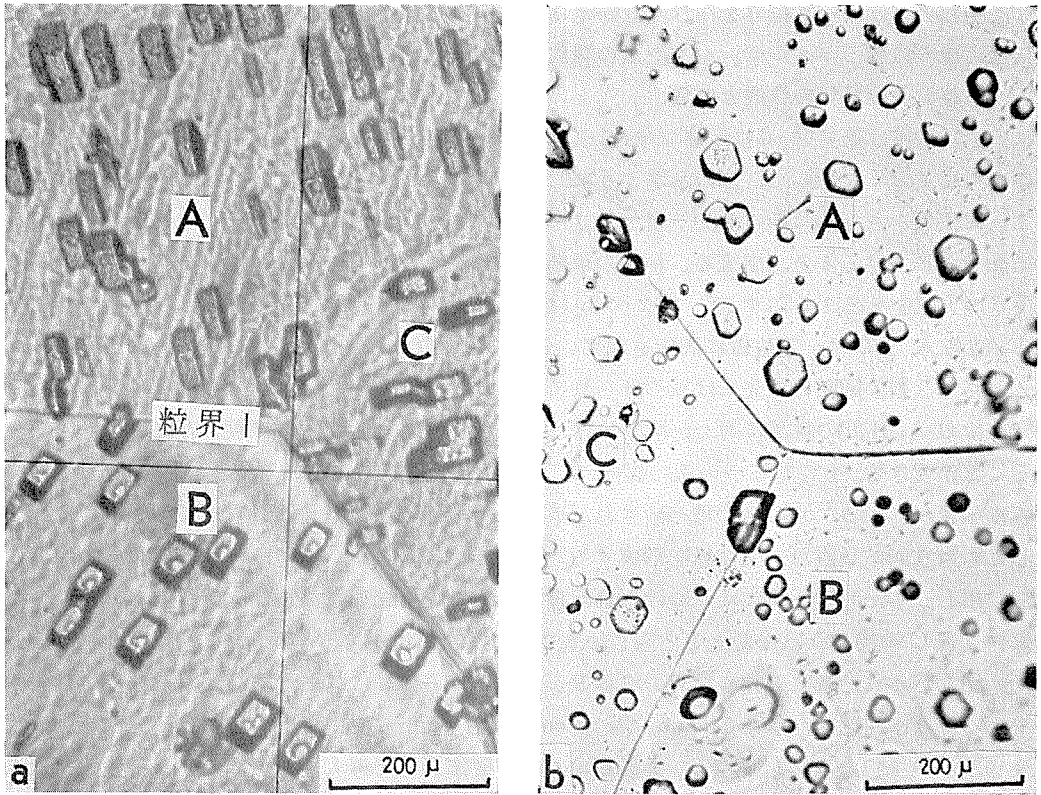
切りとられた氷は三つの粒界の境界線が中心にくるように、また結晶表面と粒界が直角に交わるように注意し、厚さ 0.5 mm、幅 1.5 cm、長さ 2 cm の板に整形し、スライドガラスにはりつける。このようにしてつくった試料は、その製作過程で導入されるいろいろな歪みを除去するため、 $-5^{\circ}\text{C}$  の氷飽和の雰囲気中で、約 8 か月間熱処理をする。かくして、平衡状態になったと考えられる時点で顕微鏡写真をとって、夾角を測定する。結晶の方位の確認はエチピットを利用する樋口の方法<sup>5)</sup> によった。

## ③ 測定結果と考察

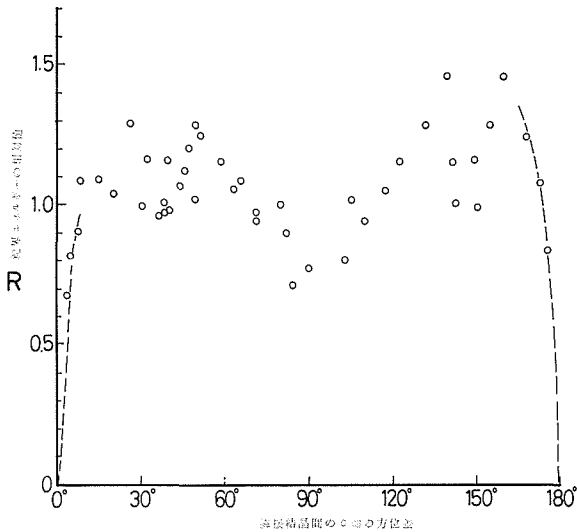
第3図はこのようにしてつくった試料の写真である。a 図の中の粒界 1 が、あらかじめ固定された基準となる粒界で、両側の A と B の結晶が予め c 軸の方位差が  $50^{\circ}$  に固定されている。この試料は表面につくった蒸発ピットの形から判断すると試料表面はほぼ柱面に近い面である。より正確な実験をするために c 軸のみならず、a 軸の方位をも考慮して三叉粒界をつくるべきであるが、ここでは c 軸の方位差のみに注目をして測定を行なった。写真の十字線は、接眼レンズのもので氷の表面にあるのではない。第3図 b は、三つの結晶粒の c 軸がそれぞれ平行で試料面に垂直であるが a 軸の方位差が互いに異なっているためにできた三叉粒界である。結晶 A, B 間の粒界が、その方位差を  $15^{\circ}$  に固定した基準となる粒界である。

第4図は、横軸に二つの相隣る結晶の c 軸の方位差をとり、縦軸には、三叉粒界の夾角から計算された粒界エネルギーの値と c 軸の方位差が  $50^{\circ}$  の傾角粒界のエネルギーを 1 とし、その基準粒界のエネルギーの値との比  $R$  をプロットしたものである。

方位差角が  $0^{\circ}$  と  $180^{\circ}$  に向って引いた点線は、 $0^{\circ}$  と  $180^{\circ}$  では、事実上粒界は存在しないので、粒界エネルギーは 0 であるとしてひいたものである。エネルギーの相対値は 0.7~1.4 の間に分布しているが、 $90^{\circ}$  の附近に測定値の極小があり、 $0^{\circ}\sim 90^{\circ}$  との間と、 $90^{\circ}\sim 180^{\circ}$  の間に



第3図 三叉粒界と蒸発ピット

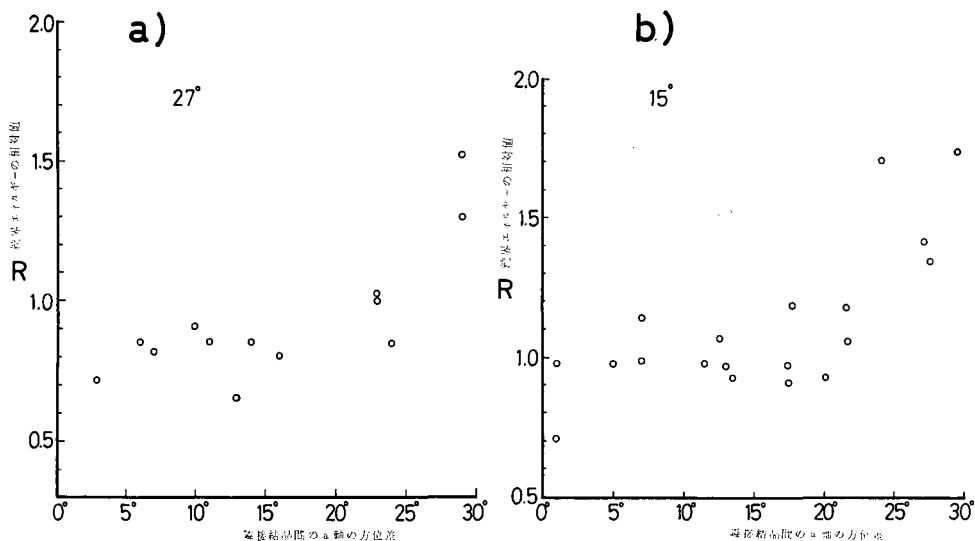


第4図 氷の結晶方位差による、粒界エネルギーの変化

極大があるように見える。

第5図は、c軸が平行でa軸の方位が異なる三つの結晶の粒界エネルギーの相対値  $R$  をあらわす図である。縦軸の粒界エネルギーの相対値は基準の粒界のa軸の方位差が  $27^\circ$  の場合 a) と  $15^\circ$  の場合 b) とが示されている。但し氷の結晶は、c軸のまわりに6回対称であるので、この実験では、方位差の変化は  $30^\circ$  までを考慮すればよい。a) 及び b) にみられるごとく相対値を示す測点のばらつきは大きい、 $0^\circ \sim 5^\circ$  付近までは次第に増し以後  $22^\circ$  付近まではほぼ一定の値をとり、 $22^\circ \sim 30^\circ$  にか

けて増すように見える。測定値は全体としてみると b) 図の場合の方が a) 図の場合よりも大き



第5図 氷の結晶方位差による、粒界エネルギーの変化。c軸が互いに平行でa軸の相異のみによる粒界についてである。a)は、基準粒界の方位差が27°、b)は15°の場合である

い。この理由は a) の場合には基準粒界の方位差角が大きいため基準のエネルギーそれ自身が b) の場合に比べて大きいからである。

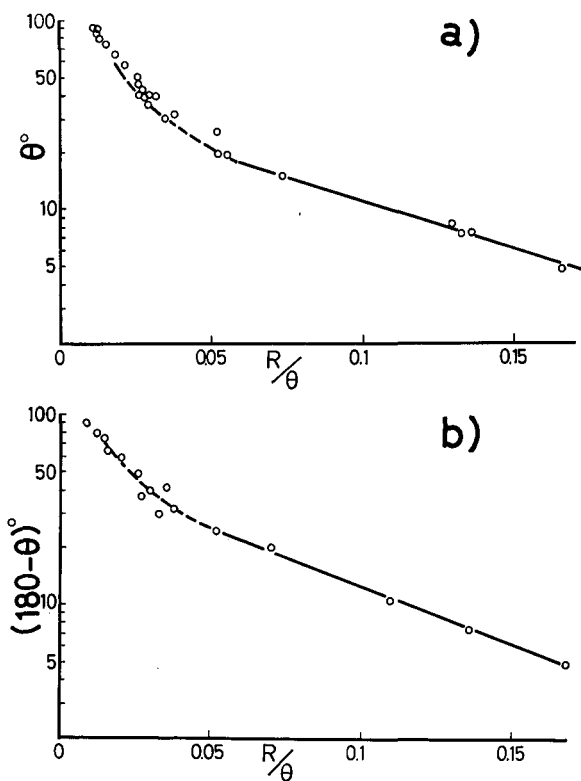
Read-Shockley によると転位から構成された小傾角粒界の界面エネルギーは<sup>6),7)</sup>

$$E = E_0 \theta (A - \log \theta) \quad (2)$$

$$E_0 = Gb/4\pi(1-\nu)$$

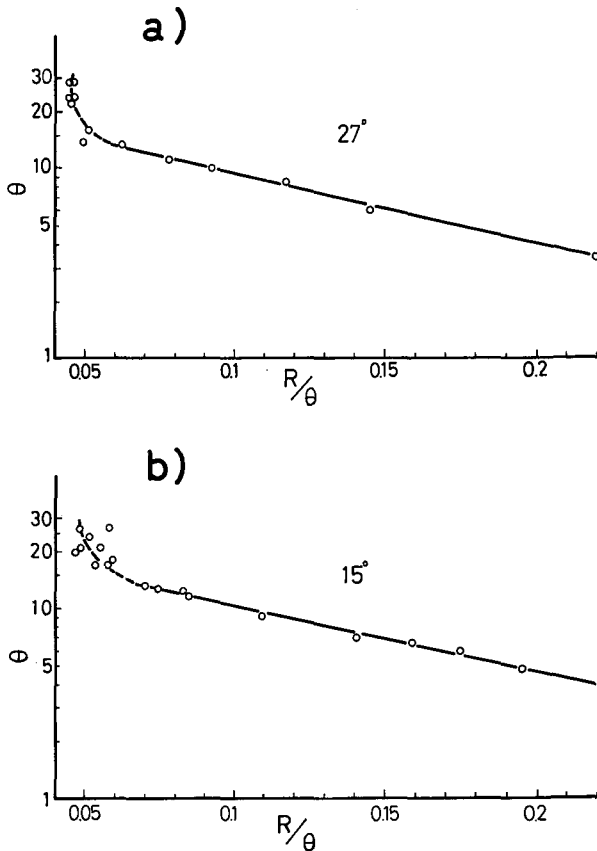
$$A = 4\pi(1-\nu) B_e/Gb^2$$

によってあらわされる<sup>15),16)</sup>。ここに  $G$  は剛性率、 $\nu$  はポアソン比、 $b$  はバーガースペクトル、 $r$  は転位によって生ずる弾性ひずみが到達するまでの距離。 $B_e$  は、刃状転位のしんのエネルギー。 $\theta$  は、傾角の大きさを  $\theta \approx b/h$  ( $h$  は転位と転位との間隔) の関係で転位の密度に比例する量である。(2) 式は、特定の  $\theta$  に対して境界エネルギーが極大になることを示す。次に著者の測定した粒界エネ



第6図  $\ln \theta - R/\theta$  のグラフ

第4図のデータを  $\ln \theta - R/\theta$  の軸にプロットしたもの。a)は  $\theta$  が  $0^\circ \sim 90^\circ$  まで、b)は  $\theta$  が  $90^\circ \sim 180^\circ$  までの領域の場合

第7図  $\ln \theta - R/\theta$  のグラフ

第5図のデータを  $\ln \theta - R/\theta$  の軸にプロットしたもの。a)は基準粒界の方位差が  $27^\circ$ 、b)は、 $15^\circ$  の場合

ているが、それ以上の方位差になるとやはり、直線からはずれてゆく。これらの図からあきらかのように氷の粒界は方位差が  $0^\circ \sim 15^\circ$  の範囲では転位模型による Read-Shockley の式でよくあらわすことができる。Aust や Chalmers 等<sup>9)</sup>が金属結晶で行なった粒界エネルギーの測定によると、方位差角が  $40^\circ$  以上の大きいものになっても、粒界エネルギーが Read-Shockley の式でよく表現されることを述べている。しかし、氷の場合には  $0^\circ \sim 15^\circ$  の範囲でしかなりたない。これは多分金属結晶と氷のような原子価で結合された分子結晶とのちがいにともづくものであろう。

## ii) 粒界溝の角度の測定から粒界エネルギーを求める実験

### ① 実験の方法と原理

第8図のように結晶粒界が結晶表面と垂直に出会っている場合を考えよう。これを適当な雰囲気中で熱処理を行なうと、結晶の表面張力  $\sigma_s$  と粒界エネルギー  $\sigma_{g,b}$  とのかねあいで粒界に V 字型の溝が出来る。十分に熱平衡に達した時点では粒界溝のところで次の関係がなりたつ<sup>10)</sup>。

ギーの値がこの Read-Shockley の式であらわされるか否かを検討してみよう。

(2)式からわかるように、粒界が転位構造をもつとすれば  $E/\theta$  と  $\log \theta$  との関係は直線になる筈である。第6図は、(2)式が粒界エネルギーの相対値についても成立するから第4図の値を  $\ln \theta$  と  $R/\theta$  のグラフにプロットしたものである。a図は第4図の  $0^\circ \sim 90^\circ$  の範囲での  $R$  の値を、b図は  $90^\circ \sim 180^\circ$  の範囲の  $R$  の値をプロットしてある。図にみられるように a)図では  $R/\theta$  の値は  $0^\circ \sim 20^\circ$  位の範囲で直線にのっているが、方位差がそれ以上の大きになると直線からはずれてゆく。b)図でも同じ傾向がみられる。第7図は、第5図の a 軸の方位差に関する測定値を  $R/\theta - \ln \theta$  のグラフにプロットしたものである。a)図と b)図はそれぞれ基準の粒界の方位差が  $27^\circ$  のものと  $15^\circ$  のものとする。図にみられるように  $0^\circ \sim 15^\circ$  附近迄は良く直線にのっ

$$\sigma_{g.b} = 2\sigma_s \cos \frac{\theta}{2} \quad (3)$$

もし何らかの方法で表面エネルギー  $\sigma_s$  の絶対値がわかれば粒界溝の開きの角度  $\theta$  を測定することによって、粒界エネルギーの絶対値が求まる筈である。

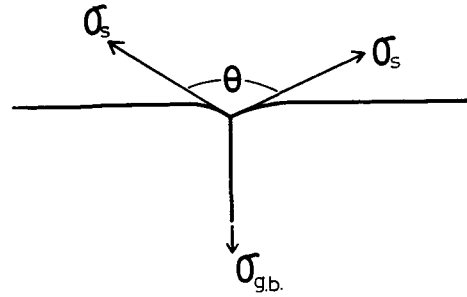
水の結晶の粒界溝を調べる方法はいろいろある。第1番目の方法は、氷の粒界溝に直角な切断面をつくり溝の形を横から直接顕微鏡でのぞいて、開きの角度を測定する方法である。そ

の際に機械的切断によって表面の形が損傷されないようあらかじめ氷の表面をアニリン等で固定しておく。著者はまずこの方法で、粒界溝の観察を行なったが、氷の粒界溝は意外に浅く満足な結果はえられなかった。第2番目の方法は氷の表面のレプリカ膜を作りその表面に適当な金属を真空蒸着させて反射能をよくしてから干涉顕微鏡で測定する方法である。Ketcham と Hobbs はこの方法で氷の粒界溝の角度の測定を行なった。しかし、この方法で測定する場合問題になるのはフォルムバールの溶媒である二塩化エチレンが氷の表面を溶解する点である。したがって粒界溝の開きの角は粒界が蒸気と接している場合とは異なる。(この点はあとで検討する。)

そこでわれわれは第3の方法として次のような測定法を考えた。それは氷の表面を直接、干涉顕微鏡下で観察しようとする方法である。ただし氷は透明で表面の反射能はきわめて弱い。それで氷の表面からの反射率を良くするために市販の真鍮箔を氷の表面にはりつけた。真鍮箔の厚さはきわめて薄いもので、低温室内の空気の流れによってひとりでに浮上するほどである。厚さの正確な測定はできないが数ミクロンの程度であろうと推定される。この箔を小さく切ってピンセットではさみ、注目している粒界の表面に静かに付着させる。箔は容易に氷の表面に密着し、しかも粒界溝の斜面にそってはりつく。その表面を柔らかい絹布で軽く押すと一層確実である。しかし、このようにしても箔はある程度の厚さをもっているため深くほれこんだ粒界溝の底にまで確実にはりつくとは限らない。しかし、このあとで説明するように粒界溝の開きの角度を測定するときは外捜法によるので粒界溝の底近くの斜面の形を忠実にあらわしていれば十分である。したがって、箔が溝の底に完全にはりついていなくてもよい。このようにして箔をはった氷の表面を干涉顕微鏡で観察するのである。

## ② 試料の準備

c 軸がいろいろな方位差をもつ氷の試料は前述の第2図の方法でつくり、c 軸が平行で a 軸の方位がことなる粒界をもつ試料は、 $-3^{\circ}\text{C}$  の低温室で、シャーレの中に入れた蒸留水の表面に出来るうすい氷からつくった。通常水面に浮ぶ氷の薄い板は c 軸を鉛直にして発達するが、板と板とが接合すると a 軸のみが違った粒界を形成する。試料はすべて 0.3 mm の厚さに整形し、スライドガラスに固着させたのちそれぞれ一定温度の水飽和の雰囲気中で、約 6 カ月以上熱処理を行なった。

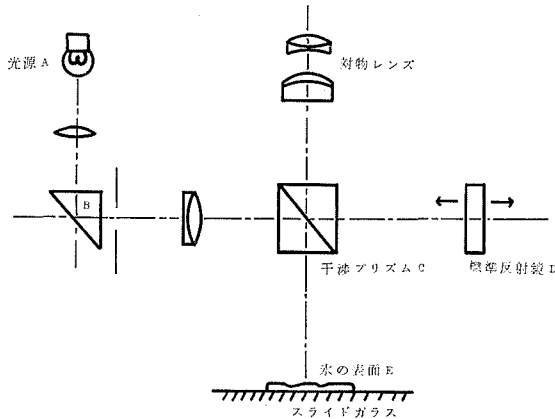


第8図 粒界溝における、外部表面の張力と粒界エネルギーとの平衡

## ③ 測定の方法

## a) 光学系と干渉稿

第9図は、測定に用いた干渉顕微鏡の光学系を示す図である。光源 A から出た光は B で直角に進路を変え、干渉プリズム C に入射する。この C に入射した光の一部は直進し、標準反射鏡 D で反射されて再び C にもどる。残りの光は C で直角に進路を変え試料の氷の表面 E で反射されて C にもどる。この場合  $\overline{CD}$  と  $\overline{CE}$  の光路を等しくしておくことと氷の表面の光の波長程度の凸凹に応じて干渉を起し干渉稿が観測される。



第9図 干渉顕微鏡の光学系

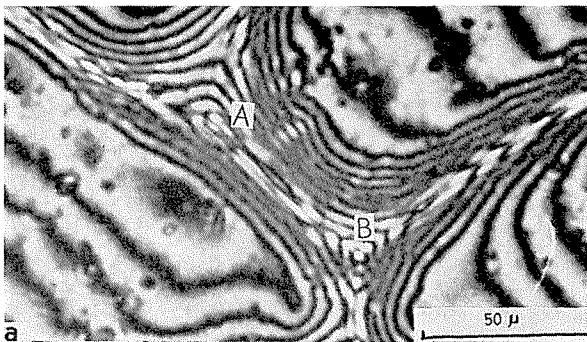
第10図 a, b は典型的な粒界の干渉顕微鏡写真である。用いた光源は Na ランプであるので、稿と稿との間隔は  $0.295 \text{ \AA}$  の高さの差があることを示す。

a 図の試料で A と B とは粒界の交点である。干渉稿は粒界に対してほぼ平行になって配列している。粒界 A-B の底近くで間隔のつまった干渉稿の数を数えると、一方は7本で他の側は4本である。したがってこの粒界溝は高さが異なるので対称な V 字形ではない。b 図は、粒界に対して干渉稿がほぼ直角に入っている場合の例である。

このような干渉稿が粒界に対して平行になるか、または直角になるかは粒界が試料面の最大傾斜に対し直角であるか平行であるかで決まる。解析に用いた干渉稿は粒界に平行に入っている場合と、直角に入っている場合とをえらんで行った。

## b) 干渉稿から粒界溝の角度を計算する方法

次に干渉稿の写真から粒界溝の角度を求める方法について述べる。最初に第10図 a 又は b のように干渉稿が粒界に平行かあるいは直角に入っている場合には、粒界に直角に線を引きその線上に交わる干渉稿と



第10図 氷の表面にあらわれた干渉稿

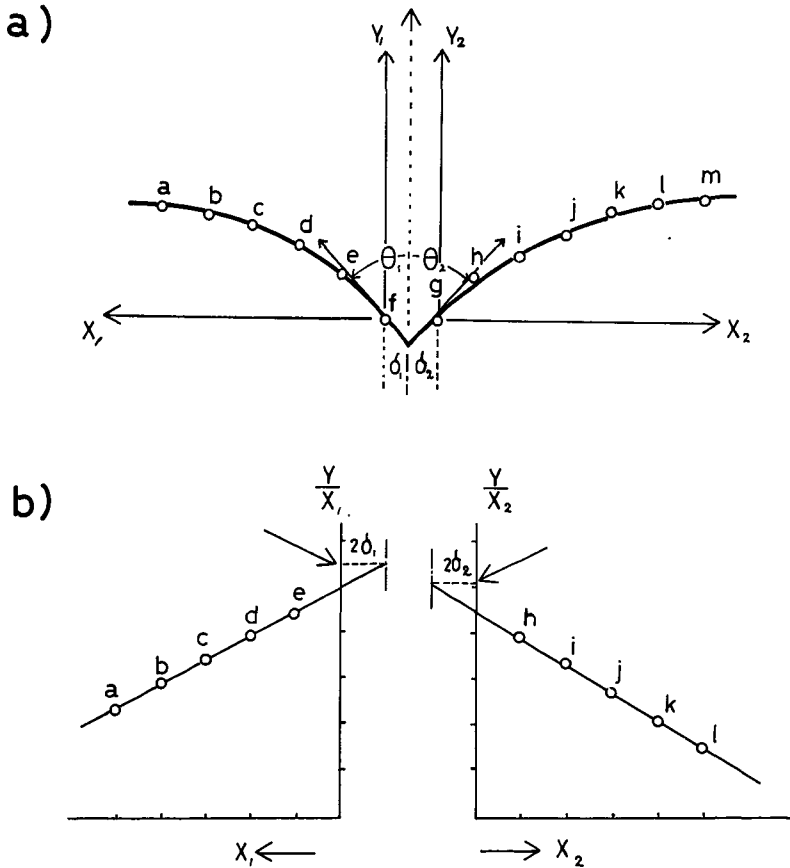
の交点を、適当な  $XY$  座標にプロットすることによって粒界の横断面を描くことが出来る。11 図 a) にそのプロットを示す。粒界溝にもっとも近い干渉稿の位置である  $f, g$  までは正確にプロットできるが、それより底に近い部分では画くことはできない。それで近似的に斜面の曲線を  $a \rightarrow f, m \rightarrow g$  の曲線を外そうした。ところで、粒界溝のなす角度を正確に求めるためには溝の底の両側の斜面に接線をひいて、角度を求めなければならぬ。しかし単純に測定値をつらねた曲線を延長して底の位置を決めることは誤差が大きい。それでこの誤差をへらすために次のような方法によった。

一般に粒界溝の断面の曲線は次のような 2 次式で近似されると考える<sup>11)</sup>。

$$Y = aX - bX^2 + c \quad (4)$$

座標軸  $X, Y$  は氷の表面にそれぞれ直角と平行にとる。 $a, b, c$  は常数である。この関係は金属結晶の粒界溝の形に対して経験的に使用されていたが 1957 年、Mullins<sup>12)</sup> は理論的にもその妥当性を証明した。

粒界の底にもっとも近く且つ、はっきりと稿が判別出来た場所を原点とする。第 11 図の



第 11 図 a) 干渉稿の測定から描く粒界溝のプロファイル  
b)  $Y/X-X$  軸のプロットから  $\cot \theta_1$  を求める略図

場合では f, g 点がそれである。原点では  $Y=X=0$  であるので(4)式の  $c=0$  としてよい。いま  $\delta_1$  を原点と粒界の底までの水平方向 (X 方向) の距離とし,  $\theta_1$  を Y 軸と粒界壁との間の角度とすると,

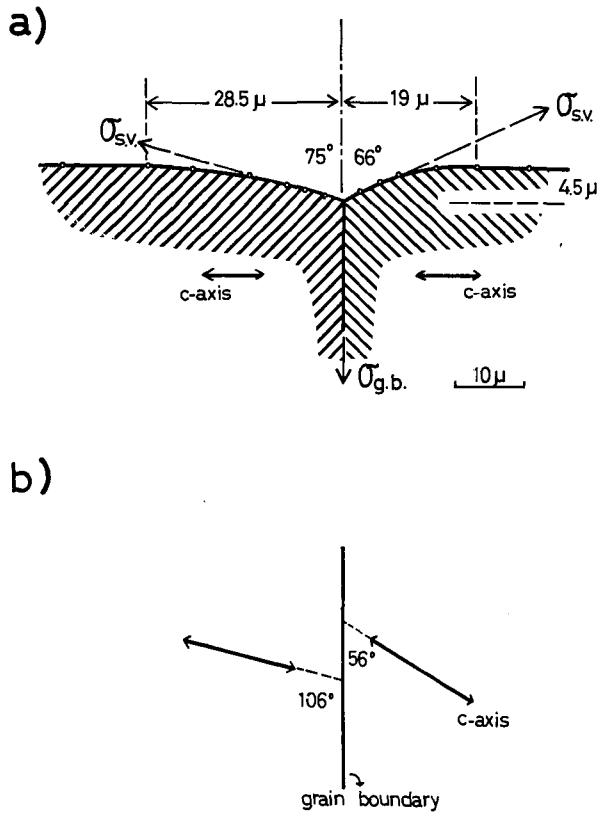
$$\begin{aligned} \cot \theta_1 &= [dY/dX]_{X=-\delta_1} \\ &= a + 2b \delta_1 \\ &= [Y/X]_{X=-2\delta_1} \end{aligned} \tag{5}$$

従って X の値として原点から干渉稿までの距離, Y の値として  $(0.295 \mu \times \text{干渉稿の数})$  をつかって  $Y/X$  と X のグラフを描くと第 11 図 b) に示すように直線となる。この直線と  $X = -2\delta_1$  との交点より  $\theta_1$  が決定される。 $\theta_2$  についても全く同様の操作を行なって求めることができる。そうすると粒界溝の角度  $\theta$  は  $\theta_1 + \theta_2$  によって求められる。

③ 測定結果及び考察

a) 粒界断面図の例

第 12 図 a) は,  $-5^\circ\text{C}$  の氷飽和雰囲気の中で約 6 カ月間熱処理した水の表面にできた粒界溝について, 干渉稿と, 上の方法で求めた角度とから溝の断面を描いたものである。粒界の両側の氷の c 軸の方位差は b) に示すごとく  $162^\circ$  であった。粒界溝の斜面にひいた接線のなす角度は  $75^\circ + 66^\circ = 141^\circ$  であった。干渉稿が, 密に観測される範囲は, 粒界溝の中心からそれぞれ  $28.5 \mu$  と  $19 \mu$  であった。また, 粒界溝の深さは, わずか  $4.5 \mu$  であった。角度の解析の際に生ずる誤差は,  $5^\circ$  以内である。この図に示した結晶表面は, 大体  $(10\bar{1}0)$  面であった。しかし, 観測された粒界溝の斜面が左右非対称であった原因の一つは, この粒界に対する両側の結晶の c 軸の角度がそれぞれ  $105^\circ$  と  $56^\circ$  であったからであると思われる。その様子は b 図に示されている。

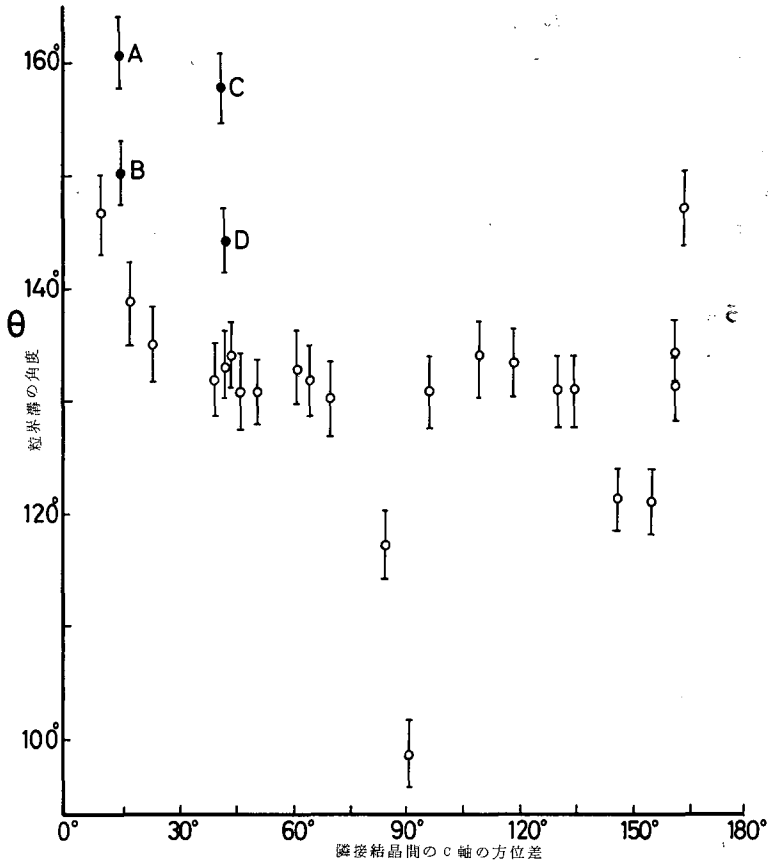


第 12 図 粒界溝プロフィール

a) は  $-5^\circ\text{C}$  の, 氷飽和空気中で 6 カ月熱処理したとき氷の表面に出来た粒界溝。両側の結晶の c 軸の方位差は  $162^\circ$ 。粒界に対する, 結晶の方位差は, それぞれ  $106^\circ$  と  $56^\circ$  である。その様子は b) に示されている

b) c 軸の方位差による粒界溝の角度の変化

第 13 図は,  $-5^\circ\text{C}$  で約 6 カ月間氷飽和の雰囲気の中で熱処理して作った氷に真鍮箔をはって, うえにのべた方法で粒界溝の開きの角度  $\theta$  を測定し, 結晶間の c 軸の方位差に対して図示



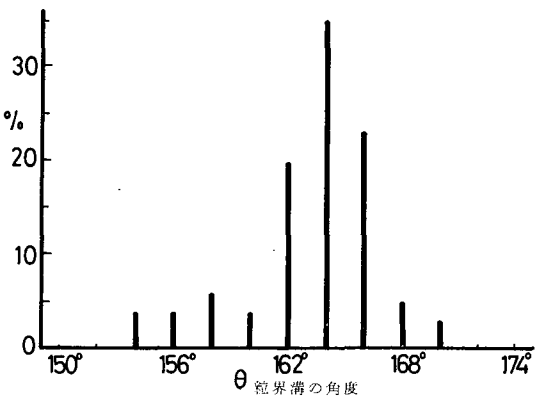
第13図 結晶方位差(c軸)に対する粒界溝の角度の変化

したものである。測定値はバラついているが方位差が0から大きくなるにつれて $\theta$ は小さくなり、 $180^\circ$ に近づくとき再び大きくなる。 $90^\circ$ と $150^\circ$ 附近での測定値をのぞけば、大体上向きに凹な分布を示す。方位差が $30^\circ \sim 150^\circ$ の範囲では $\theta$ は大体 $130^\circ$ ぐらいとみて差しつかえない。(第4図にみられる相対エネルギーの値も $30^\circ \sim 150^\circ$ の間ではほぼ一定値を示しているのである。)

図の中で黒丸で示したA, B, C, D,はこの次にのべるレプリカ法で測定した値との比較を示すものである。

c) レプリカ法で測定した粒界溝の角度

第14図は、スライドガラス上に作った微結晶を $-10^\circ\text{C}$ で長時間熱処理して粗大化させれば平衡状態に達したところ試料に1%のレプリカ液をかけて作ったレプリカ膜にアルミニウムを蒸着させたものから、干渉顕微鏡で粒界溝の角度を測



第14図 粒界溝の角度とその頻度

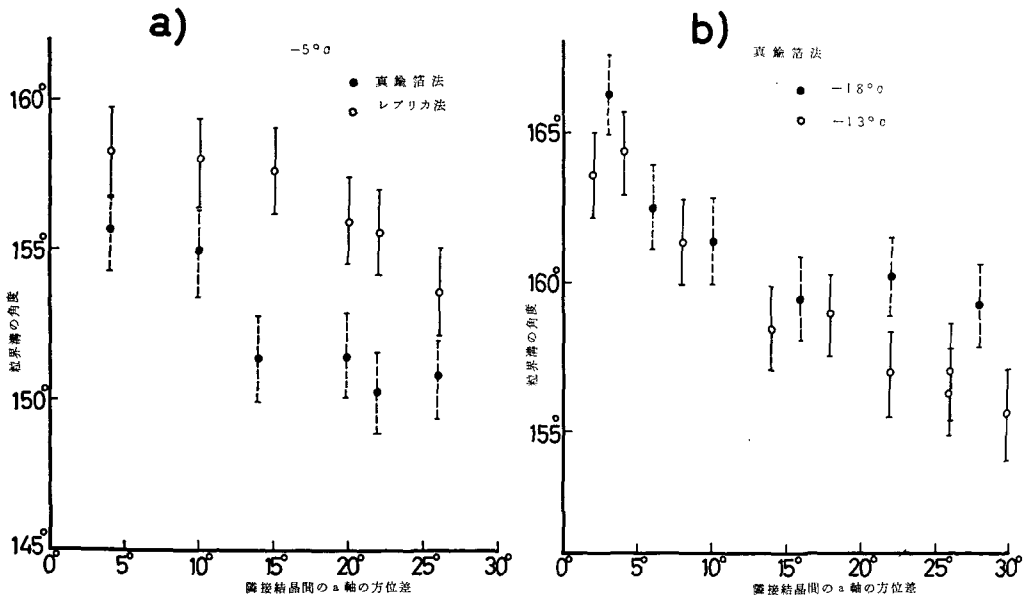
定したものである。測定は約 100 個の粒界について行なった。横軸は測定された粒界溝の角度、縦軸には頻度を取ってある。ただこの実験で粒界の両側の結晶の方位を確認しなかったため、この図にはいろいろの方位差からなる粒界溝の角度が含まれている。図にみられるごとく頻度の最大は  $162^\circ \sim 166^\circ$  である。まえに注意したようにレプリカ液をかけると粒界溝は 2 塩化エチレンに浸される。したがって、真鍮箔ではかった粒界溝の値とは異なる筈である。この差がどれだけくいちがうかは一応確かめておくべき問題である。そこでわれわれは次のような実験を行なった。

#### d) しんちゅう箔法とレプリカ法との比較

著者の行なった、真鍮箔法と、レプリカ法とで粒界溝の角度の測定にどの程度のくいちがいが出るか次のようにして確かめた。まず両側結晶間の c 軸の方位差が  $15^\circ$  の粒界を選び出し、同じ粒界についてレプリカ法と真鍮箔法とで別々に粒界溝の開きの角度を測定してみた。この二つの測定値は第 13 図に黒丸でプロットしてあるが、第 13 図で A はレプリカによるもの、B は真鍮箔法によるものである。また同じ図で黒丸で示した C と D とは方位差  $43^\circ$  の同じ粒界について、それぞれレプリカ法と真鍮箔法とで粒界溝を測定したものである。この場合も真鍮箔法が小さい値を示した。レプリカ法ではフォルムバールの溶媒である 2 塩化エチレンが氷の表面をとかすからである。したがって Kecham と Hobbs の測定値の評価はこの点に留意して行なうべきである。

#### e) a 軸の方位差による粒界溝の変化

第 15 図 a) と b) は c 軸の方向は互いに平行で a 軸の方位のみが異なり、底面 (0001) に露



第 15 図 結晶間方位差 (a-軸) に対する粒界溝の角度の変化

この試料は、c 軸を互いに平行にし、a 軸のみの相違による粒界についてである。a) は、 $-5^\circ\text{C}$  での、真鍮箔法とレプリカ膜法との比較を示し、b) は、 $-18^\circ\text{C}$  と  $-13^\circ\text{C}$  との二つの温度のデータを示している

出している粒界の溝の開きの角度  $\theta$  を測定したものである。横軸は a 軸の方位差である。a) は、 $-5^{\circ}\text{C}$  で熱処理した試料の  $\theta$  で、同じ粒界につきレプリカ法で測定した値は白丸、真鍮箔法で測定した値は黒丸であらわしてある。図にみられるように真鍮箔による測定値がレプリカによる測定値より常に小さい。  $\theta$  は全体として a 軸の方位差が大きくなると共に小さくなってゆく。これは、第 5 図に示したように a 軸の方位差角が大きいほど粒界エネルギーが大きくなるからである。b) 図は、同様にして作った試料を  $-13^{\circ}\text{C}$  と  $-18^{\circ}\text{C}$  で熱処理した場合の測定値である。測定法は真鍮箔法によった。この場合白丸は  $-13^{\circ}\text{C}$ 、黒丸印は  $-18^{\circ}\text{C}$  での測定値である。方位差角に対する傾向は a) 図の場合と同様であった。しかし、 $\theta$  の値は温度が低いほど全体として大きくなった。これは温度によって粒界エネルギーが変わることを意味する。しかし、b) 図にみられるように  $-18^{\circ}\text{C}$  と  $-13^{\circ}\text{C}$  とではその差は余り認められない。

氷の気相-固相間の表面エネルギーについて Reuck<sup>13)</sup> が理論的に計算した値、つまり底面では  $119 \text{ erg/cm}^2$ 、柱面では  $128 \text{ erg/cm}^2$  を仮定し、うえに得られた粒界溝の角度から粒界エネルギーの値を計算すると第 1 表のようになる。

第 1 表 氷の粒界エネルギーの実測値

|                        | 著者の測定値                 |                        |                                  |                        |                        |                                  |                        |                        |                                  | Hobbs の値                          |                               |                                  |
|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
|                        | $-5^{\circ}\text{C}$   |                        |                                  | $-13^{\circ}\text{C}$  |                        |                                  | $-18^{\circ}\text{C}$  |                        |                                  | $0^{\circ}\sim-8^{\circ}\text{C}$ |                               |                                  |
|                        | 方位差角<br>( $^{\circ}$ ) | 粒界溝角<br>( $^{\circ}$ ) | 粒界エネルギー<br>( $\text{erg/cm}^2$ ) | 方位差角<br>( $^{\circ}$ ) | 粒界溝角<br>( $^{\circ}$ ) | 粒界エネルギー<br>( $\text{erg/cm}^2$ ) | 方位差角<br>( $^{\circ}$ ) | 粒界溝角<br>( $^{\circ}$ ) | 粒界エネルギー<br>( $\text{erg/cm}^2$ ) | 方位差角<br>( $^{\circ}$ )            | 粒界溝角<br>( $^{\circ}$ )        | 粒界エネルギー<br>( $\text{erg/cm}^2$ ) |
| c 軸の方位差による粒界の場合        | 15                     | 146.5                  | 73.8                             | 15                     | 151                    | 64.1                             |                        |                        |                                  | $10^{\circ}\sim 85^{\circ}$       | $143^{\circ}\sim 147^{\circ}$ | $65\pm 3$                        |
|                        | 45                     | 134                    | 100.0                            | 45                     | 144                    | 79.1                             |                        |                        |                                  |                                   |                               |                                  |
|                        | 120                    | 134                    | 100.0                            |                        |                        |                                  |                        |                        |                                  |                                   |                               |                                  |
|                        | 165                    | 146.5                  | 73.8                             |                        |                        |                                  |                        |                        |                                  |                                   |                               |                                  |
| c 軸が平行で a 軸の相違による粒界の場合 | 4                      | 156                    | 49.5                             | 2                      | 163.5                  | 34.0                             | 3                      | 166.2                  | 29.0                             |                                   |                               |                                  |
|                        | 14                     | 151.5                  | 59.7                             | 14                     | 158.5                  | 44.2                             | 16                     | 159.5                  | 42.3                             |                                   |                               |                                  |
|                        | 25.5                   | 150.7                  | 60.2                             | 30                     | 155.7                  | 50.1                             | 28                     | 159.3                  | 42.8                             |                                   |                               |                                  |

#### IV. 結 語

以上、氷の粒界エネルギーの測定によって得られた結果をまとめてみると、次のようになる。

1) 氷の粒界エネルギーの相対値は、粒界をはさむ二つの結晶間の方位差によって変る。基準となる粒界をはさむ結晶の c 軸の方位差を  $\theta = 50^{\circ}$  とした場合、相対値の変化は  $0.7\sim 1.4$  の範囲であった。方位差とによる依存性は、 $0^{\circ}\sim 15^{\circ}$  の範囲では Read-Schockly の転位モデルから導かれる関係であらわされる。しかし、それ以上の大きな方位差では、このグラフからはずれる。

2) 真鍮箔を用いて氷の粒界溝の開きの角度を求める新しい方法を開発して粒界エネルギーを求めた。そして、レプリカ法による測定法との検討を行なった。その結果、レプリカ法では溶媒の 2 塩化エチレンが角度測定に大きな影響を与えることを明らかにした。

3) 粒界溝の角度の測定値は温度によって若干の差があり温度が高くなると小さくなる。c 軸が平行で a 軸のちがっている粒界と、c 軸の方位がちがっている粒界のエネルギーとを比

較してみると後者のエネルギーが前者のそれに比べて大きいことが分かった。それらの値は大体、 $30\sim 60 \text{ erg/cm}^2$  と  $60\sim 100 \text{ erg/cm}^2$  の範囲に収まっている。

この報告は、低温科学研究所の黒岩大助教授の指導によってなされたものである。論文の推敲、実験結果の討論に対して感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) H. MyKuRa 1961 The variation of the surface tension of nickel with crystallographic orientation *Acta Metall.*, 570-576.
- 2) W. M. Ketcham and P. V. Hobbs 1969 An experimental determination of surface energies of ice. *Phil. Mag.*, **162**, 19, 1161-1173.
- 3) Kuroiwa, D and Hamilton, W. L. 1963 Studies of ice etching and dislocation etch pits. In Ice and Snow (W. D. Kingery, ed.) M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 34-55.
- 4) 幸田成康 1964 金属物理学序論. コロナ社, 420 pp.
- 5) 樋口敬二 1957 A new method for recording the grain-structure of ice. *J. Glaciol.*, **3**, 22, 131-132.
- 6) 日本金属学会篇 1957 転位論の金属学への応用. 丸善, 376 pp.
- 7) W. T. Read 1953 Dislocation in crystals. McGraw-Hill Book Co., 216 pp.
- 8) Aust and Chalmers 1950 The specific energy of crystals-boundary in tin *Proc. Roy. Soc. A* **201**, 210-215.
- 9) Aust and Chalmers 1951 Surface energy and structure of crystal boundary in metals. *Proc. Roy. Soc. A* **204**, 359-366.
- 10) J. G. Byrne 1965 Recovery, Recrystallization and Grain Growth, Macmillan Com, New York 173 pp.
- 11) J. E. Hilliard, M. Cohen and B. L. Averbach 1960 Grain-boundary energy in gold-copper alloy. *Acta Metall.*, **8**, Jan. 26-31.
- 12) W. Mullins 1957 Theory of Thermal grooving *J. Appl. Phys.*, **28**, 333-339.
- 13) A. V. S. de Reuck 1957 The surface free energy of ice. *Nature*, **1**, 1119-1120.

## Summary

It has been shown, in the previous reports I, II, that the grain boundary energy is the most important factor to cause grain coarsening of ice. This paper is a report on three methods concerning the measurement of grain boundary energy of ice and the results obtained as a function of angles of orientation between two grains.

In the first method, the relative values of grain boundary energy were obtained by measuring the equilibrium dihedral angles at tripple boundaries. In this case, the difference of orientation in the c-axis between two crystals which form the reference boundary was defined as  $50^\circ$ . The relative value of grain boundary energy against the value of energy of the reference boundary was found to be 0.7 and 1.4. When the values of relative grain boundary energy,  $R$ , were plotted against the logarithm of angle,  $\theta$  of the orientation difference, a linear relationship was obtained for  $\theta=0^\circ\sim 15^\circ$ , suggesting that Read-Shockley's formula derived from dislocation theory may be applicable for this range of  $\theta$ . But values of  $R$  deviated from the linear relationship for  $\theta>15^\circ$ .

In the second method, the angle of grooved grain boundary was measured by the use of an interference microscope. In order to obtain precise interferograms of grain boundaries, an extremely thin strip of brass foil was placed on the ice surface and a slight pressure was applied to ensure adhesion between the foil and ice. The values of grain boundary energy against the value of surface energy of ice can be calculated from the angle of grooved boundaries. The value of grain boundary energy was obtained at 60~100 erg/cm<sup>2</sup> at -5°C, assuming that the surface energy of the ice was 128 erg/cm<sup>2</sup>. The value of grain boundary energy decreased with the lowering temperatures. The grain boundary energy was also measured as a function of a-axis orientation and was found to be 30~60 erg/cm<sup>2</sup> at -5°C~-18°C. In this case, the c-axis orientation of each crystal was maintained in parallel with each other.

The third method for measuring grain boundary energy was a replica film method. After making a Formvar replica of grooved grain boundaries, a metallic coating was applied on the surface of replica to increase surface reflection of light, and then interferometry was used to measure angles of grooved boundaries. The value of grain boundary energy obtained by this replica method did not agree with the brass foil method. This disagreement may be caused by the dissolution of ice by ethylendichloride used as the solvent for the Formval replica.