

特別講演

UDC 548.2 : 546.212-162

雪の結晶の変態と氷の焼結*

黒 岩 大 助**

Metamorphism of Snow Crystals and Ice Sintering

Daisuke KUROIWA

日本鉄鋼協会から北海道大学で開かれる第 90 回秋季講演大会で雪や氷に関する特別講演をたのまれましたとき、私は雪や氷と鉄鋼とどういう関係があるのかちよつととまどつてしまいました。しかし、鉄鋼協会の大会では、鉄鋼と異なつた分野の話を特別講演としてする習慣になつているということですのでお引受けした次第であります。御静聴いただければ幸いです。

私は御紹介いただきましたように北海道大学低温科学研究所で雪や氷の研究をてがけて参りました。御承知のようにこの研究所は故中谷宇吉郎教授の雪の結晶の研究がきっかけになりまして昭和 16 年に北大に設立されたものでございます。雪と氷の研究の他に北海道のような寒冷地でおこるいろいろな自然現象の研究をすすめております。中谷教授の雪の結晶、とくに人工雪の研究は世界的に有名なものでありますが私が本日お話ししようと思つては雪の結晶そのもの話ではありません。美しい雪の結晶は地上に積りますといつまでもその美しい形を保つておくことはできません。数日か 1 週間で丸い氷の粒になり互につながつて積雪になります。雪の結晶は一たんつけて丸い氷の粒になりくつつきあうのではありません。雪がとけることのない 0°C 以下の冷たい温度でも結晶は形を変え丸い氷の粒になります。

水晶や鉱物の結晶はいつまでたつても形を変えることはありません。それなのになぜ雪の結晶はとけもしないのに形を変え、氷の粒になり、固結するかというのが本日のお話の主題であります。雪の結晶が形を変えることを変態、氷の粒と粒とがくつつき固結することは“焼結”現象であります。雪結晶の変態と氷の焼結の様子は 16 ミリのカラーフィルムに顕微鏡速度映画法で記録してありますので上映いたします。この映画をみていただければ雪の結晶の変態と氷の焼結の様子はほとんど説明の必要はないものと思つていますが、上映に先立ちましてこの映画の内容と研究の背景といつたようなものをお話してお

きたいと思つてます。

写真 1 は、典型的な雪の結晶の顕微鏡写真であります。結晶の大きさはだいたい $0.1\sim 3\text{ mm}$ ぐらいであります。結晶はこの他、針のように細長いもの、六角柱状のものなどいろいろありますがいずれも六角の対称性とその基本になつております。このことは、氷の分子配列が六方晶系であることを外形に反映していると考えられます。どんな条件のとき、どんな形の雪の結晶ができるかは故中谷教授が人工雪をつくることによつて明らかにされました。さて、雪の結晶は気温が 0°C 以下の大気中で水蒸気の昇華凝結によつてできるわけですが上空でできたときはもちろん一個の単結晶として成長しています。ところが地上にふつてくるときは単結晶のままふつてくることはまれでたいては数個から多いものでは数百個の単結晶がくつつき絡まつて大きな雪片となつてふつてきます。雪片の大きさは $1\text{ cm}\sim 3\text{ cm}$ ぐらいですがボタン雪になりますと時には 5 cm ぐらいのかたまりになつてふつてくともあります。写真 1、A の樹枝状結晶などは小枝が多く、外形も複雑ですからこのような結晶がたくさん集つて大きな雪片を形成するときは枝と枝とがガッチリと絡まつて外れないようになつていふように思われますが実際はそうではなく、結晶と結晶とはほんの枝の先端と先端でちよつとくつついてつながつていただけであります。写真 2 は天からふつてきた 1 個の雪片をこわさないようにそつと受けとめ写真にとつたものであります。写真にみられるように結晶は枝先でちよつとくつついていただけですが、激しい気流にもまれても案外バラバラに分解することなくふつてきます。もし結晶がプラスチックか何かでできていて、機械的に絡みあつているとすれば少し強い風にあおられるとバラバラに空中分解するにちがひありません。なぜ雪片がバラバラにならないかと申しますと、枝先の接触部はいわゆる「焼結」によつて分子的に固結しているから

* 昭和 50 年 10 月 1 日第 90 回講演大会特別講演会における特別講演 (於北海道大学)

昭和 51 年 1 月 6 日受付 (Received Jan. 6, 1976)

** 北海道大学低温科学研究所所長 (Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, 8 cho-me Kita 19 jo Sapporo 060)

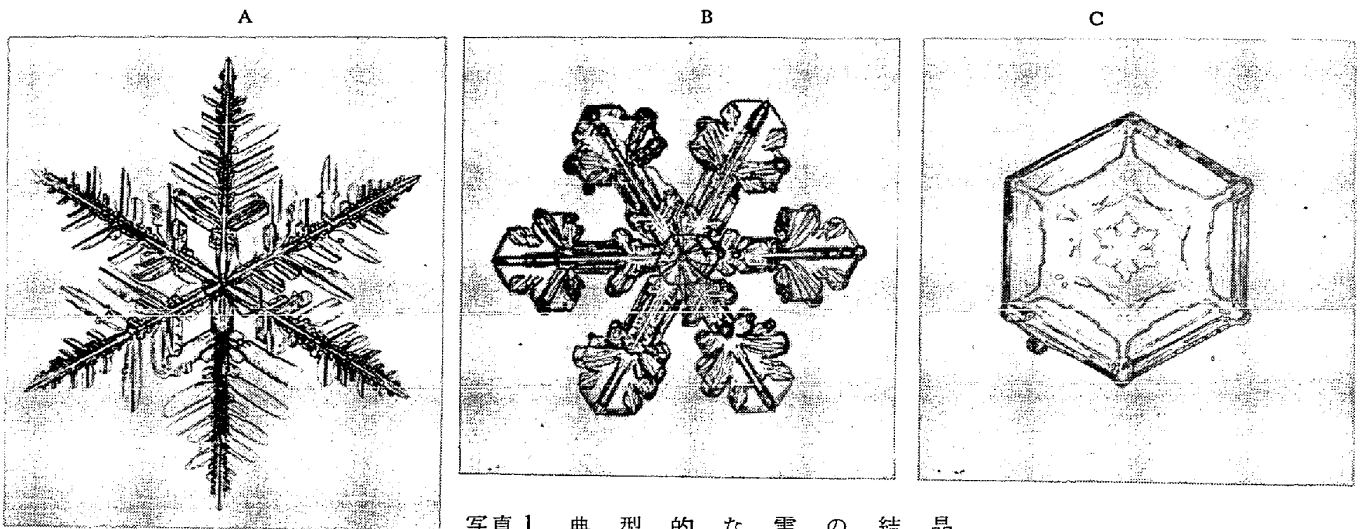


写真1 典型的な雪の結晶
A. 樹枝状結晶 B. 板状樹枝 C. 角板

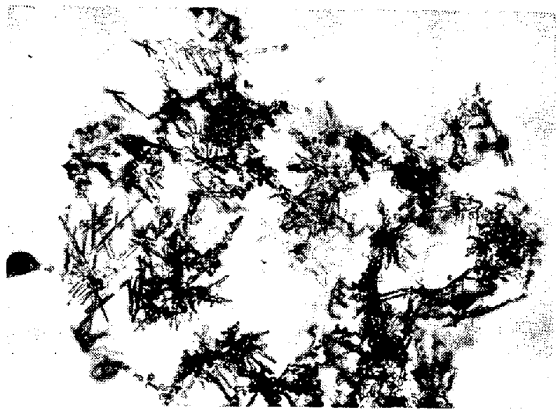


写真2 一つの雪片。結晶と結晶は枝の先と先でくつきお互をささえあっている
であります。

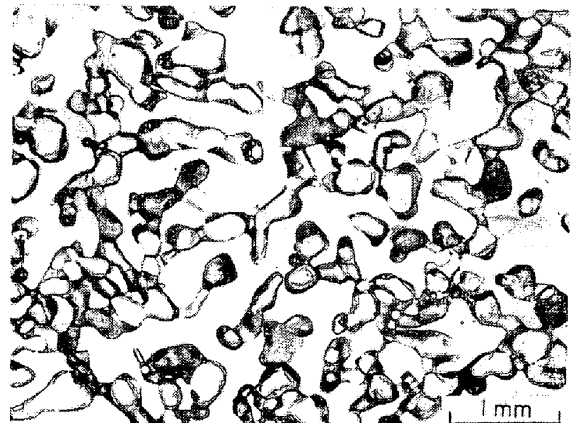


写真3 しまり雪の組織

さて、雪の結晶がフワリと地上に積りますとスキーにとっては快適な新雪になるわけですが、 0°C 以下でとけなくても数日たつと丸い氷の粒のつながった雪に変わります。こんな雪を「しまり雪」とよんでいます。スキー場のゲレンデの雪はほとんどしまり雪になっています。結晶でできている新雪のみかけ密度、すなわち単位体積あたりの目方は $0.05\sim 0.1\text{ g/cm}^3$ でありますのでその体積の 90% 以上は空隙であります。かたいしまり雪の密度は $0.3\sim 0.4\text{ g/cm}^3$ の程度ですから 70~60% 以上が空気で占められています。写真3はしまり雪の立体的な組織をこわさぬように固定し、厚さ 0.3 mm ぐらいの薄片に切って顕微鏡写真にとつたものです。雪の結晶は丸い氷の粒になり固結して空間的につながっています。この氷の粒がかつては美しい雪の結晶であつたとはとても想像できません。氷の粒と粒との接触部は太い氷の橋でつながっていますが、このくびれは時間とともに太くなっていきます。

ところで写真1に示すような雪の結晶が天然に変態するには二つのプロセスがあります。一つは温度勾配の場

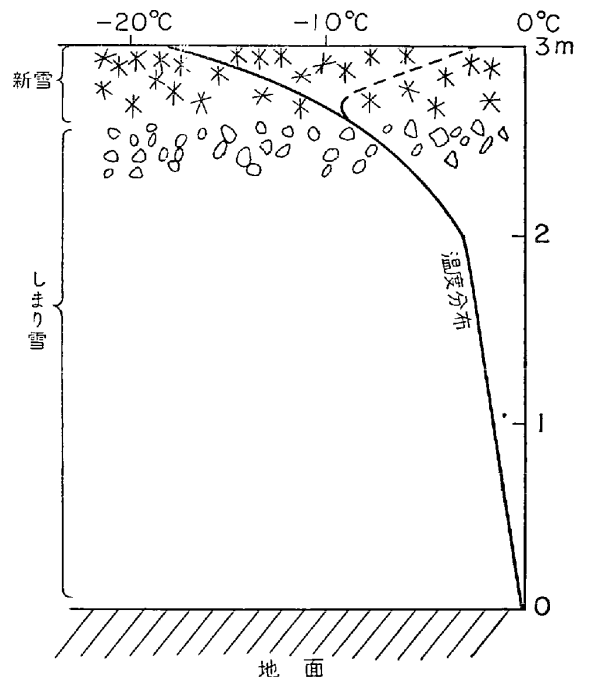


図1 積雪内部の温度分布

での結晶の変態と、温度勾配のない等温条件での変態とであります。北海道では真冬の積雪量は場所によつてちがいますが1~3 mの深さに達します。図1は深さ3 mの積雪の内部の温度分布を模式的に示したものです。積雪が地面に接している底は地熱のため少しずつとけているので温度は0°Cであります。積雪の表面は夜間など、時には-20°Cぐらいに冷えます。そんなとき積雪内部の温度の垂直分布は図の実線のようにになります。ところで日中気温が上昇すると表面温度は0°C近くまでになりますので温度分布は破線で示したように変わります。雪の熱伝導率は小さいので気温の日変化の及ぶ深さはせいぜい表面から30~40 cmの間に限られます。いかえると積雪の表面の雪は半日週期で向きが逆転する温度勾配にさらされますが内部の深い場所の雪はほとんど等温状態に保たれていることになります。したがって天然の雪の変態は向きが交番する温度勾配にさらされている表層の雪と等温に近い内部とでは大へん異なることになります。このあと上映する16ミリ映画の前半は雪の結晶が向きが一定時間ごとに逆転する温度勾配にさらされたときの変態の様子、後半は等温状態での雪粒の変態と焼結の過程が顕微鏡速度映画におさめられています。

それではまず雪の結晶の変態を撮影するための装置をお目にかけましょう。図2がそれで厚さ3 mmの真鍮板P₁, P₂を1 cmの間隔をおいて厚いガラス板で接着し、両金属板の間に1 cm×1.5 cmのせまい空間をつくりそのなかに雪の結晶を密封します。雪の結晶は細いプラスチックの繊維でささえガラス板に密着しないように空中に浮かせてあります。金属板P₁, P₂は図のように顕

微鏡のステージの上に置かれた熱電パネルS₁, S₂と接触しています。S₁, S₂に流れる電流を加減することによつてP₁, P₂に適当な温度差をあたえとなかの雪の結晶に温度勾配が生じ、その向きは電流の向きを変えることによつて逆転することができます。たとえばP₁, P₂の温度をそれぞれ-10°C, -11°Cに保つと内部の結晶には1°/cmの温度勾配がかかります。このような温度勾配では雪の結晶はどのように変態していくかを微速度映画のコマのなかから拡大しぬき出してスケッチで示したのが図3です。図3-1は樹枝状結晶の枝の一部で温度は左側が高く右側が低くなっています。W→Cは温度勾配の方向を示しています。熱は結晶の実質部を伝導によつて太い矢印のように流れていきますが、空隙の部分では水蒸気となつて温度の高い方から冷たい方に小さな矢印で示すように流れていきます。水蒸気は温度の高い結晶の枝から蒸発し冷たい枝の上に凝結します。したがって積雪のみかけの熱伝導率は、氷の実質部の伝導と空隙を拡散で流れる水蒸気によつてきまることになります。微速度映画でみると、初め突き出ていた結晶の枝の先は昇華し点線のように後退してついには図3の2, 3のようになつてしまいます。真中の結晶の枝の背骨の部分はしばしばフィラメントのように細い氷のひもになります。図3のスケッチ4はP₁, P₂の温度差はそのままで温度の向きを逆転し右側を高く左側を低くした場合です。水蒸気の流れは逆になり昇華、蒸発で後退しつつあつた結晶の枝には水蒸気が凝結するので成長していくことになります。温度勾配の向きが逆転したのですから結晶は3→2→1のようにもとの形に回復しそうに思われますがそうはいきません。なぜかという、もともと複雑な形の樹枝状結晶は水蒸気の過飽和の度合いが非常に大きい条件のときにつくられたものです。したがってこの実験のような温度勾配の場では結晶の生成条件に等しい高い過飽和は実現されにくいのです。また、結晶の枝から枝へhand by handで行なわれる水蒸気の移動は枝の周りの局所的な拡散の場に支配され、その時点での結晶の枝の形と隣の枝との相対的位置関係で時々刻々に変わります。このようにして温度勾配の向きが変わるたびに結晶の形はどんどん崩れバラバラになつていきます。

美しい雪の結晶を天から降つてきたときの姿のまま保存したいというのは雪の研究の初めに考えられたことでした。結晶を蒸発させないように小さな容器に密封し温度勾配が生じないように注意して低温室に保存したことがあります。保存温度にもよりますが数日から1週間ぐらいで結晶の枝の先は丸くなり小枝はとれ、やがて結晶は丸い氷の粒に変わっていきます。結晶を氷をとかさない油のなかに浸して低温室で保存するとかなり長期間そのままの形で保存できますがそれでも1カ月もたつと結晶表面の構造は消失し、尖つた枝の先は丸くなつてしま

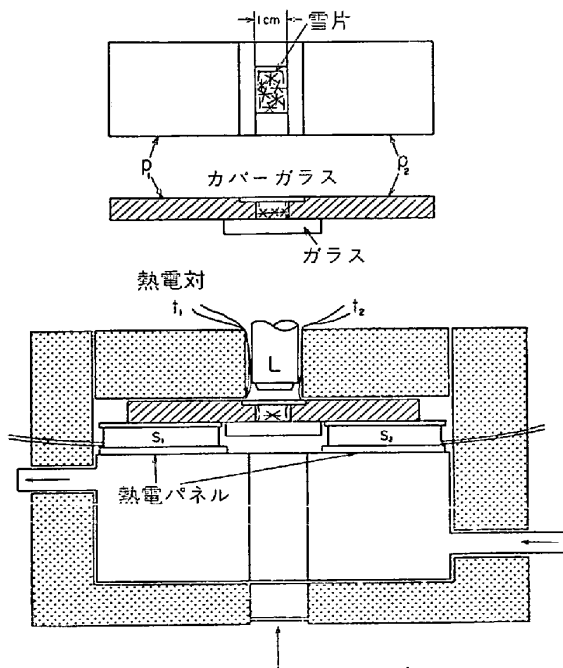


図2 温度勾配のもとでの雪の結晶の変態を観測する装置

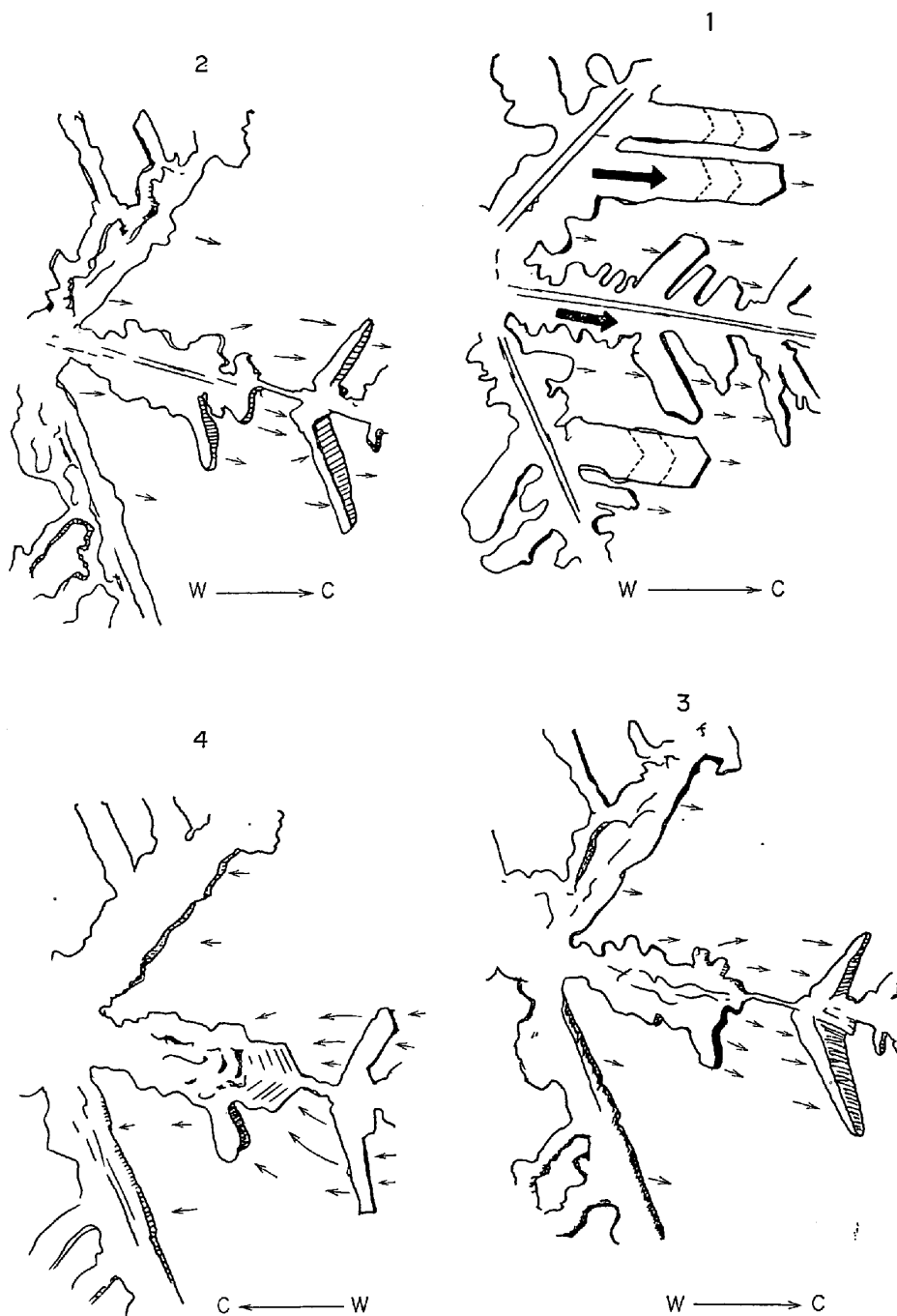


図3 向きが交替する温度勾配の場合における樹枝状結晶の変態を示すスケッチ
矢印は水蒸気の流れを示す。

ます。いずれの場合も結晶は密封されているので全体としては蒸発できない。したがって結晶の体積は不変で形だけ変化するわけです。そうだとするとそのような結晶の変態をおしすすめる原動力は何かということになります。それは、結晶がもっている表面エネルギーであると考えられます。

いま、水気蒸で飽和している空間のなかに体積 dV 、表面積 dA の小さな結晶が出現したとしますとそのとき系の自由エネルギーの変化 dG は

$$dG = \Delta\mu \cdot dV + \sigma \cdot dA \dots\dots\dots (1)$$

で与えられます。ここに $\Delta\mu$ は水蒸気が凝結して結晶し

たときの単位体積当たりの自由エネルギーの変化（通常負の量）、 σ は結晶の単位表面積当たりの表面エネルギーです。出現した雪の結晶が安定に存在できるためには、 dG は最小でなければならないことが熱力学的に要請されます。(1)式の両辺を dV で割って単位体積当たりの自由エネルギーをとってみると

$$\frac{dG}{dV} = \Delta\mu + \sigma \cdot \frac{dA}{dV} \dots\dots\dots (2)$$

となり、 dG/dV が最小でなければなりません。そのためには(2)式の右辺第2項の dA/dV が最小でなければなりません。なぜなら $\Delta\mu$ も σ も温度が一定ならば定数

と考えられるからであります。 dA/dV は結晶の単位体積当りの表面積でありますからこれを「比表面積」と申します。 σ が結晶面によらず一定とすると dA/dV が最小であるような結晶の形はいうまでもなく球であります。写真1 Aのような樹枝状結晶の比表面積は同じ体積の球に比べて大へん大きいので樹枝状結晶の dG/dV は大きく熱力学的に安定であるとはいえません。したがって雪の結晶は丸い水の粒に変態することによつて比表面積を減らし安定な形になろうとします。天然の雪の結晶が変態するのは至極当然のこととすることができます。新雪の比表面積を実測してみると $600 \sim 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ぐらいであります。しまり雪になりますと 1 桁小さい $100 \text{ cm}^2/\text{g}$ ぐらいに減つてしまいます。

比表面積を最小にしなければならないという熱力学的要請は、また、雪粒と雪粒とを固結させる焼結作用の原動力になるものです。小さな水の球をつくり、球と球とを接触させ、その接触くびれを時間とともに観察してみるとくびれは時間とともにどんどん太つていくのです。写真4 Aは直径 50μ ぐらいの水球を -5°C で接触させた瞬間の写真、Bはそれから約1時間30分後のくびれの写真であります。写真のようなくびれは「まゆ」玉のように太つています。このことを比表面積の立場か

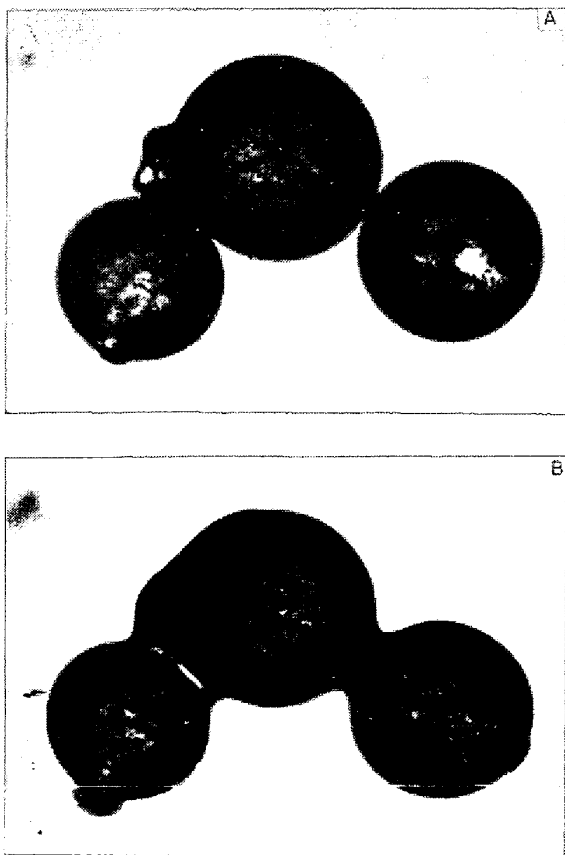


写真4 水の焼結 (-5°C)
 A. 水球を接触させた瞬間
 B. 1時間半後、接触部はまゆ玉のように太くなる

ら解釈しますと次のようにいえます。水の球はそれぞれ別々にはなされているときは比表面積は最小の状態ですからそれ以上は変形のしようはありません。ところが2つの球が接触して一つの系をつくるとくびれができ、新しい系の比表面積は2つの球が合体して1つの球になった場合に比べてふえることになる。したがって過剰になった表面積を減らすためにはくびれに実質部が移動してまゆ玉のようになりやがて合体して1つの球になるより仕方がないのです。こんなわけで雪粒は接触すると互いに固結しかたしまり雪になつてしまいます。

水の球と球とが焼結によつてくつつくといえますとよく新聞記者からなぜ冷たい氷が焼けてくつつくか?ときかれます。そんなときは次のように説明しています。雪の結晶が変態したり氷が焼結しやすいのは地球上で雪や氷が存在している温度がきわめて氷の融点に近いからである。それなら何度まで温度を下げれば雪の結晶は変態せず氷も焼結しなくなるのか?もちろん雪の結晶を絶対零度に近い温度にまで冷やしておけば結晶はいつまでも美しい姿を持ちつづけるにちがひありません。また水の粒も極低温では接触させただけではくつつかないでしょう。南極観測に参加した科学者の報告によると気温が -60°C (絶対温度であらわした氷の融点のほぼ $3/4$ にあたる温度) ぐらいになると、雪は粘着性を失い、砂粒のようにザラザラになり、スキーはすべらなくなるし、雪上車の車輪は空転して前進できなくなるといわれています。南極大陸の雪原はしばしば「白い砂漠」とよばれていますがこれは砂漠のように広いというだけでなく雪が砂のようにサラサラしていてくつつかないことも理由の一つだろうと思います。日本の雪はすべて冬の間しか存在できません。その厚さもたかだか $1 \sim 3 \text{ m}$ です。積雪の底の雪は自重で圧密されていますがそれでもみかけ密度は 0.55 g/cm^3 をこえることはめつたにありません。この 0.55 g/cm^3 という密度は御承知のように、直径の等しい水の球をランダムに充填したとき到達する最密充填の密度(空隙率でいえば約40%)に相当します。もし氷の粒子が剛体ならこれ以上は圧密できないはずであります。ところが南極やグリーンランドでは年平均気温が 0°C 以下ですので雪はとけることなく降りつもりその厚さも $2000 \sim 4000 \text{ m}$ に達しております。こうなると雪にかかる圧力は深いところでは数百気圧に達します。それで極地の雪は深さとともに圧密がすすみ雪のみかけ密度は純氷の密度 0.92 g/cm^3 に近づいていきます。雪温はだいたい $-20^\circ \sim -30^\circ\text{C}$ ですから焼結作用が雪の緻密化(densification)を促進することになります。しかし雪はどんなに圧密されても気泡をふくんでいるので透明な氷にはならない筈です。ところが南極のバード基地で 2000 m に及ぶボーリングで地上に取出された氷のコアは底に近い部分は透明な氷になつていました。このような透明な氷をとかすと水と氷との

界面に気泡が出現します。したがって極地の透明な氷のなかでは、空気は巨大な圧力のため分子の形で氷の結晶格子のなかにとけこんでいることとなります。そんなわけで長年月の間に圧密された極地の氷は水の凍結でできた市販氷とちがい大へん面白い性質をもっております。

さて、お話を氷の焼結にもどしたいと思います。粉末冶金やセラミックスの分野でも同じことだと思いますが氷の場合、焼結によつて接触くびれに氷の質量が輸送されてくる機構は何か？ということが問題であります。焼結機構については粉末冶金、セラミックス関係の教科書にくわしくでていますのでここでは簡単に御説明いたします。図4に代表的な焼結機構のモデルを4つ示しました。Ⅰは粘性流動機構、Ⅱは蒸発-凝結機構、Ⅲは体積拡散機構、Ⅳは表面拡散機構とよばれています。いま、焼結しつつある粒子の半径を R 、接触くびれの半径を x とし、 x の増加を時間 t とともに観測してみると x/R と t との関係は一般に次の形であらわされます。

$$\frac{x}{R} = F(T)t^{1/n} \dots\dots\dots (3)$$

比例係数 $F(T)$ は温度に依存する常数で、時間 t の指数 n は焼結機構によつてそれぞれ次の値をとるといわれています。すなわち、

- I. $n = 2$ 粘性流動又は塑性流動
- II. $n = 3$ 蒸発-凝結
- III. $n = 5$ 体積拡散
- IV. $n = 7$ 表面拡散

であります。

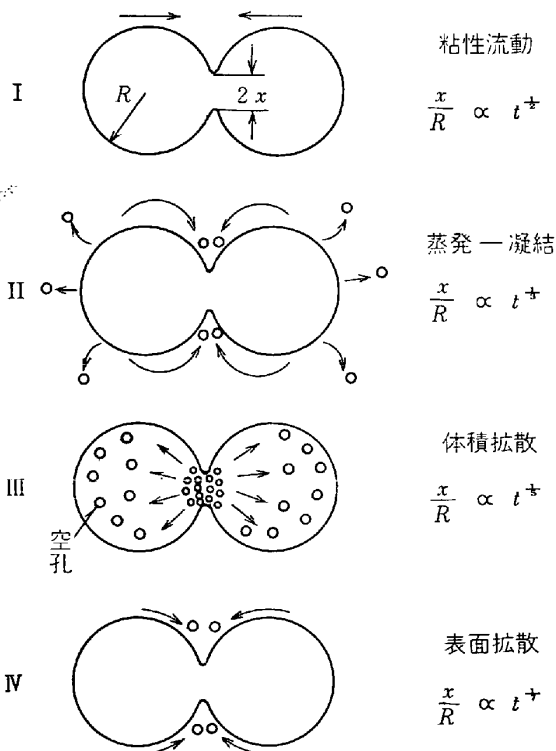


図4 焼結機構のモデル

$n = 2$ の粘性流動機構というのは、球形粒子をかりに粘度の高い液滴であると考えますと、2つの球を接触させたとき2つの球は表面張力の作用で合体しようとする。そうすると2つの球は矢印の方向に押しつけられることになる。粒子と粒子との接触のくびれは外向きに凹んだ曲面をもっているのも毛管のなかの水柱のように表面張力に比例し曲率半径に逆比例した負圧が働く。反対に球体の方は外向きに凸な曲面をもっているのも表面張力に比例し曲率半径に逆比例する正の圧力を受けている。これら二つの圧力差が2つの球を押しつける応力を生ずると考えられます。この機構では(3)式の $F(T)$ は粘性係数をふくむことになります。粒子がガラスのような非晶質の物質のときは粘性流動をおこしますが結晶のときは塑性流動になります。

凹面でかこまれた接触くびれがその曲率に比例する負圧、凸面でかこまれている球体が正圧を受けていると、このような圧力は粒子と平衡にある蒸気圧にも影響をあたえます。いま焼結しつつある粒子のまわりの蒸気圧が平面のそれと平衡にあるとすると凸面である球の表面の蒸気圧はこれより高く、くびれの凹面の蒸気圧は低い。そこで球体の凸な部分では分子が蒸発し、くびれの凹面に凝結してくびれが太っていくことになる。このような蒸発-凝結機構でくびれが太るときは $n = 3$ という関係が導かれる。このときは $F(T)$ は蒸気の拡散係数を含むことになります。

粘性流動にもよらず、気相を通じての蒸発-凝結機構にもよらないでくびれが太っていく機構としてⅢの体積拡散機構があります。この機構は球体の内部から実質部がくびれの表面ににじみ出てくびれを太らせるのです。結晶固体の場合、結晶格子にある分子や原子が移動するためには格子点のあちこちに空所または空孔 (Vacancy) がなければなりません。空孔があれば分子は空孔に移動し、もとの場所が空孔になります。そこへ隣りの分子が移動します。実質分子の移動は空孔の移動をともない、その方向は反対になります。実在の結晶は必ず何がしかの空孔を含んでいる方が安定であり、空孔の平衡濃度は温度できまることが熱力学的に示されます。しかし空孔の平衡濃度はまた外圧力の影響を受けます。すなわち表面張力と曲率によつて正圧力を受けている球体内部の空孔濃度は平衡値より少なく、負圧を受けているくびれの部分の濃度は高くなっています。くびれの部分と球体内部の空孔濃度に差があると空孔の濃度差を解消しようとして拡散をはじめます。空孔の拡散は裏返せば実質分子のくびれへの移動を意味します。これがⅢの体積拡散機構であつてこの場合は $n = 5$ となり $F(T)$ は空孔または実質分子の拡散係数を含むことになります。

体積拡散は空孔を媒介とした分子や原子の3次元的な移動であります。球の表面にある分子や原子の2次元的な拡散も当然考えられます。表面拡散で分子や原子が

くびれに輸送されている場合がⅣの機構でこの場合は、 $n=7$ になり、 $F(T)$ は表面の拡散係数をふくんでいることとなります。

以上くびれを太らせる4つの機構について簡単に説明しましたが、共通している思想はくびれの部分とそれ以外の部分とにおける表面エネルギーに比例し曲率半径に逆比例する力の差が原因となつてくびれが太ることとあります。系の比表面積が極小になつたとき焼結は終結します。さて、氷の焼結の実験をするときは氷の球をつくらねばなりません。その方法は簡単に霧吹で細かい水滴を液体窒素のなかに落して凍らせればよいのです。これら氷球をすくいあげ小さな容器に密封し、焼結させ、顕微鏡によつてくびれの太つていくのを映画に記録するわけです。映画の記録からくびれの大きさ x を測定し、 x/R と時間 t との関係をも両対数紙にプロットして直線関係がえられるとその傾斜から指数 n が求まります。氷を焼結の材料につかうと次のような利点があります。第1は融点が 0°C であるのでちよつとした低温室があれば容易に映画にとれます。融点が高い金属やセラックスでは映画撮影はむずかしいと思います。第2は、氷は透明な物質ですのでポーラロイドではさみますと結晶の軸方向によつて特徴的な偏光色を示し、焼結粒子の結晶学的配位や、多結晶であるか単結晶であるかの区別、多結晶粒である場合には焼結中の結晶境界の移動や再結晶の様子が観測できます。また透明であるため氷球内部に含まれている気泡の観察もでき、気泡が焼結中にどんなふるまいをするかを調べることもできます。

まず最初に焼結中に多結晶氷が単結晶氷になる証拠写真をおめにかけてみましょう。写真5がそれで、Aは温度が -15°C で焼結開始直後の偏光写真、Bは約165分たつてから同じ視野を撮影した偏光写真です。氷球はほとんど多結晶であるためAの状態ではそれぞれ複雑な偏光色を示しています。大ていの氷球が表面に突起やコブをもつていますが、このような突起やコブは、水滴が液体窒素のなかで急速凍結したとき、内部の水が圧力のため外に突出して凍つたものです。A図のなかでb, d, eと記した氷球が、B図では内部が明るく写っていますが、偏光で見るとこれら3個の氷球の偏光色は一色に変わっており単結晶氷になつたことを証明しています。ただし、氷球aとcとはBの段階でもまだ多結晶氷のままです。Aの時点では滑らかであつた氷球の表面が165分後にはゴツゴツした表面になつている。そんな氷球は多分結晶境界が表面にでている場所が凹んだものと思われま

次に焼結の顕微鏡速度映画で観測された興味ある現象について2, 3説明致します。その一つは焼結中に氷球の表面を膜状または層状の構造がくびれの方に移動していくことです。あたかも氷球の表面が何か液状の膜で覆われていて、その膜がくびれに向かつて拡散していくよ

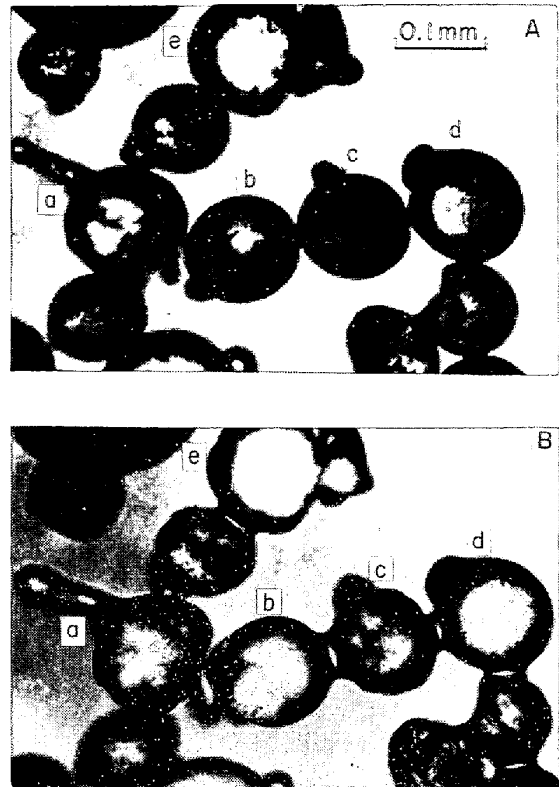


写真5 焼結しつつある氷球の結晶学的配位の変化
A. 焼結直後 B. 165分後

うにみえます。また、焼結途中で氷球内部に気泡が出現し不規則な運動をしたり合体したりしてくびれの方に動いていく場合もあります。このような奇妙なふるまいは焼結過程を微速度映画にとり、それを大きなスクリーンに投影してはじめて観察されるものであります。御承知のように一般に焼結は時間のかかる現象であります。間接的に時々顕微鏡をのぞいては、このような層状膜や気泡のふるまいは見落してしまうにちがいありません。

図5は、映画の記録のなかから適当な時間々隔のコアを拡大しスケッチして一枚の紙に重ねたものです。焼結初期の2つの氷球AとBとの表面と焼結くびれの輪かくは実線で示し、時間が400分と920分後の氷球の表面とくびれの様子はそれぞれ点線と破線で示してあります。焼結温度は -5°C です。もしくびれへの質量の輸送がA, B2つの球から均等に行なわれたらくびれの形は \overline{ab} を通る中心線に対し対称に太つていく筈であります。ところが実際は点線や破線で示すように対称ではありません。くびれへの質量の輸送は両側から不規則に行なわれているようにみえます。たとえば、400分後の点線では、氷球Bのハッチを入れた部分(*で示す)の質量が欠落してくびれに移動したようにみえます。また、氷球Bのうえに何本かの点線がスケッチしてありますがこれらはBの表面を液状の膜が時間とともに、1→2→3→4の順序でくびれに向かつて移動していることを示

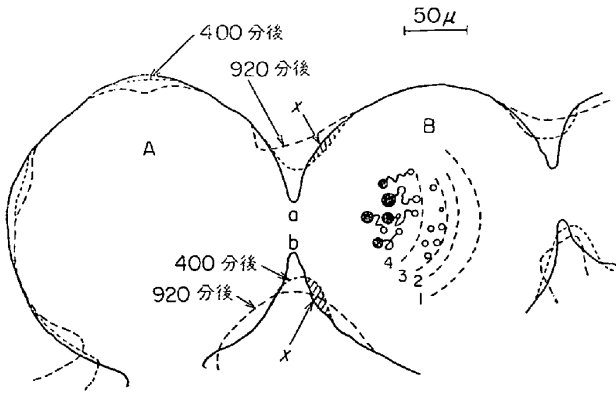


図5 -5°Cでの氷球の焼結経過を示すスケッチ。実線、点線、破線は焼結開始直後、400分、920分後の変化を示す。氷球Bの点線は液状膜の移動、白丸、黒丸は気泡のふるまいを示す。

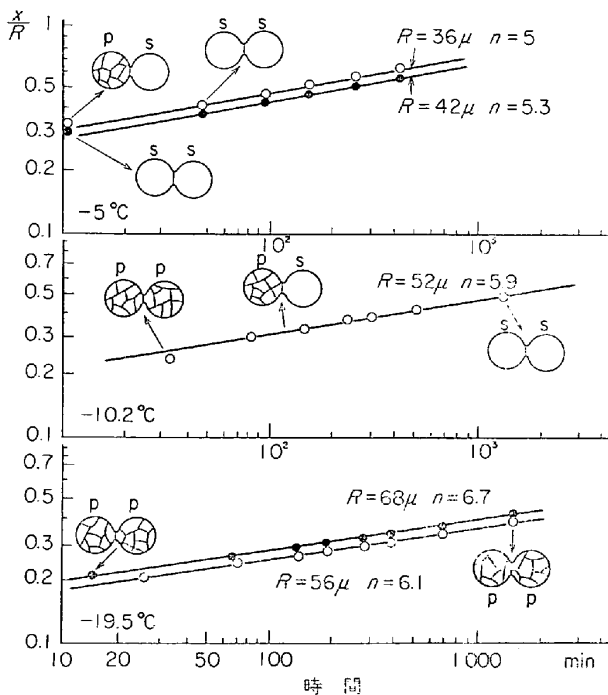


図6 異なつた温度における x/R と時間 t との関係。

しています。この膜が3の位置に達したところ氷球内部に白丸で示したような小さな気泡が出現し、それらは不規則な運動をして移動し途中で合体して黒丸のように大きな気泡になつたりしてくびれにむかつて動きます。もつともこのような気泡の動きはいつでも観測されるわけではありませんが大へん理解に苦しむ現象の一つといえます。

図6に焼結温度を-5°C、-10.2°C、-19.5°Cに変えた場合の氷球のくびれの太りかた x/R と時間 t との関係を示す。焼結しつつある氷球が多結晶氷であるか単結晶であるかは、それぞれ模式的にPとSで示してあります。2つの球のオリエンテーションが観察された時刻は矢印で示してあります。たとえば-5°Cの焼結の場合

$R=36\mu$ の氷球では焼結開始10分後では一方の球が多結晶(P)で他方の球が単結晶(S)であつたが、約40分後では多結晶の氷球の方が単結晶氷に変わったことを示します。 $R=42\mu$ の場合は初めから2球とも単結晶(S)であつたことをあらわしています。焼結温度が低く-19.5°Cの場合は、多結晶であつた氷の球は2つとも最後まで多結晶のまま、観測している時間の範囲内では単結晶にはなりません。これら直線の傾斜から、(3)式の t の指数 n の値を求めてみますと図に記入しているように温度が高いときは $n=5$ に近く、温度が低くなるにしたがつて $n=7$ に近い値になつていきます。氷の焼結が図4の4つの機構のうちどれか単一の機構ですすんでおれば指数は整数になる筈ですが実際は n は5~7の間のいろいろな値をとつていて整数ではありません。このことは氷の焼結は単一の機構でくびれが太るのではなく、2つ以上いくつかの機構が同時におこつていていることを示唆しているようにみえます。

御承知のように氷の分子式は H_2O であり分子量は金属やセラミックス分子に比べて大へん小さい。したがつて融点近くの温度での氷の蒸気圧力はこれら物質よりもはるかに高いのです。それ故、気相を通じての水蒸気の輸送を無視することはできません。たとえば氷球をケロシンのなかで焼結させますと焼結速度は空気中の場合に比べて1桁小さくなつてしまいます。ケロシン中ならば氷球の周りには水蒸気存在はゆるされませんので、くびれの太る機構には水蒸気は関与していないこととなります。私の実験ではケロシン中で氷球を焼結させたときは $n=5$ という値になりました。氷球をケロシン中で焼結させるとき、氷球をあらかじめ空気中で接触させてからケロシンに浸す必要があります。ケロシン中で氷球を接触させても焼結は全くおこりません。ケロシンの膜が氷球同志の真の接触を妨げるからであります。

以上は純粋な氷球の焼結について説明しました。氷球の焼結速度は氷球の含む不純物によつても大きく左右されます。たとえばKClを0.01%含んだ水を凍結させて氷球をつくり焼結させてみますとこのへんの事情がはつきり致します。図7は縦軸にくびれの太さと球の半径の比 x/R が0.2に成長するまでに必要な時間 τ を対数目盛で示し、横軸には絶対温度であらわした焼結温度の逆数をとつてプロットしてあります。参考のため摂氏であらわした焼結温度も横軸に示してあります。黒丸はKCl-氷、白丸は純水の τ を示しています。データはバラついていて正確なことはいえませんが、図のように黒丸は実線、白丸は破線のまわりに分布しているようにみえます。このような直線は τ が焼結温度 T と次のような関係

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \dots\dots\dots (4)$$

であらわされることを示しています。ここに τ_0 は定数、

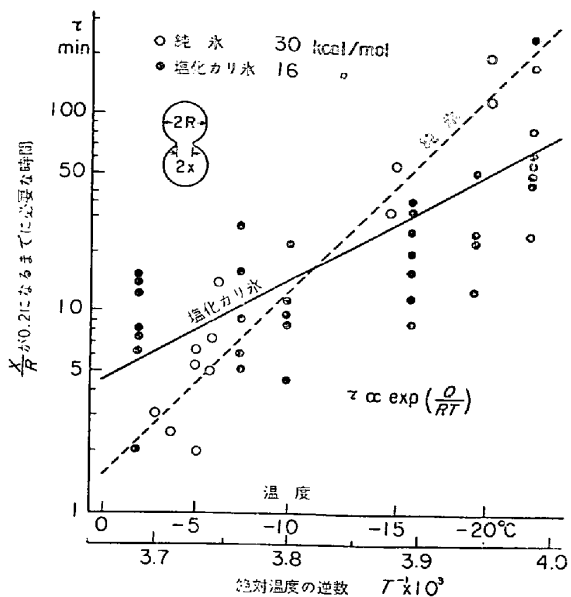


図7 KClを0.01%含む水と純水のくびれと半径の比が $x/R=0.2$ に達するに要した時間 τ と温度との関係。

R は気体定数, Q はみかけの活性化エネルギーであります。 Q は分子の動きやすさの目安になる量であります。 Q の値は純水では大体 30 kcal/mol, KCl-水では 16 kcal/mol であると推定されます。また図7をみると実線と点線はだいたい -12°C のところで交差しているようにみえます。 -12°C という温度は KCl-水系の混合物の共融点に相当します。つまり -12°C 以上では氷に

ふくまれている KCl は液相でありこの温度以下では固相として含まれることを意味します。大ざっぱにいつて不純物である KCl が液相の状態の水に含まれているときは焼結速度は純水のそれより速くなるが、固相の状態に含まれる低温では遅くなることを示しています。(このあとで上映する映画では KCl の代わりに NaCl を含む水の焼結の様子が示されます)。

さて最後に氷球の焼結のくびれの構造をお目にかけてみましょう。そのためには焼結くびれの部分をうすく切断して顕微鏡で調べてみる必要があります。小さな氷球の焼結のくびれの顕微鏡薄片をつくるのは大へんむずかしいのですが、焼結の終わった氷球をアニリン液に浸し温度を -20°C に下げるとアニリンが固化し氷球を固定します。そうしておいてマイクロトームで注意して薄片に切断するのです。写真6はこのようにしてつくった氷球の焼結のくびれの断面を示します。A図にみられるようにくびれ a, b の中心には粒界はなく左側の氷球の方に移動しています。氷球の内部にみられる黒点は、氷球ができたとき水のなかに溶けていた空気が気泡となつてとりこまれたものです。焼結くびれの部分は気泡を含まない透明な氷になつています。ところがBのくびれには柱状の気泡が平行に並んでいます(矢印)。C図は不純物を含んだ氷球の焼結くびれの一例です。D図は同じものを偏光で撮影したものであります。氷球は放射状に並んだ多結晶粒から成りたつています。焼結している相手は、平らな単結晶水の板であります。平らな氷の板の上の $a-b$ と記した部分から上の氷が氷球の方から輸送された氷の質

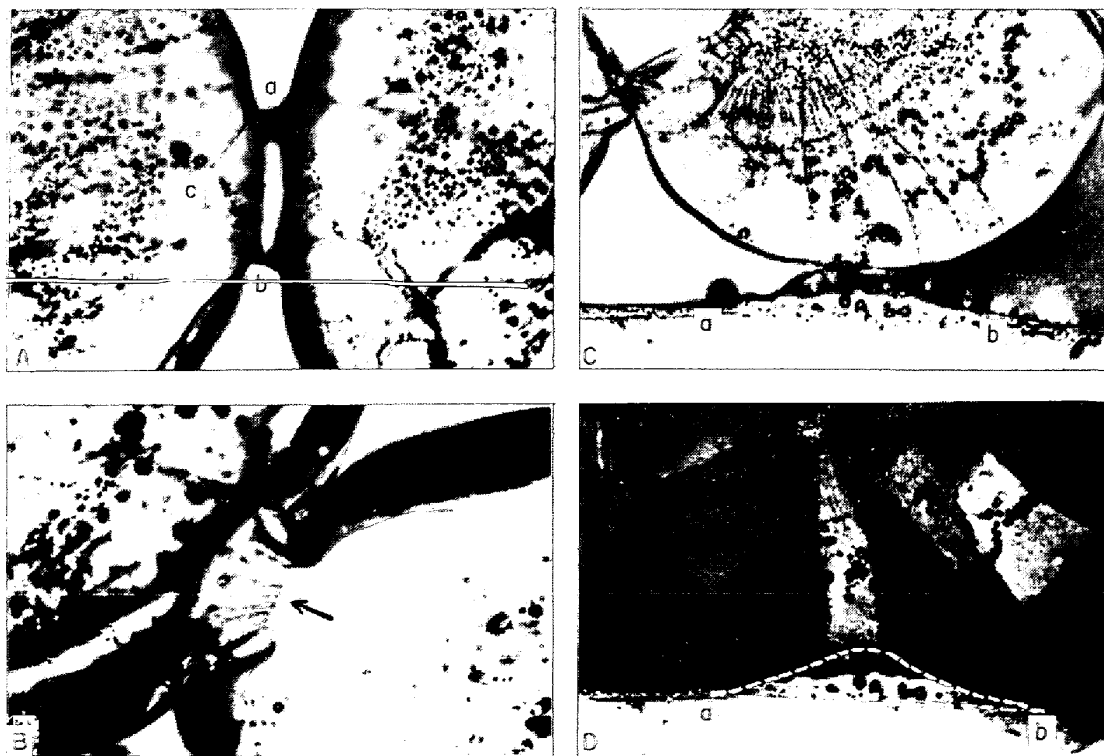


写真6 氷の焼結くびれの断面

量（たくさん気泡を含んでいる）であります。この部分を偏光でみるとD図のように下の単結晶氷の結晶学的配位に支配されていることがわかります。 $n=5$ でくびれへの質量の輸送がくびれからの空孔の拡散によつて行なわれるとすると写真6 B, Cの断面にみられるようにくびれに気泡が見出されるのは矛盾するように思われます。このような事実にも照らしても氷の焼結機構を単に

Kinetics だけから推論するのはむずかしいのではないかと思います。私が初心にたちかえつて焼結過程を微速度映画に記録してみようと企画したのも、この辺の事情によるものであり、一度映画に記録してしまえばあとでくり返して観察できて大へん便利であります。御静聴を感謝致します。