

大型氷単結晶の育成

百武欣二*¹, 福田明治*², 庄子 仁*¹

Growth of large ice single crystal

Kinji HYAKUTAKE*¹, Akeharu FUKUDA*² and Hitoshi SHOJI*¹

Abstract

To investigate the physical properties of ice crystal, a good quality sample needs to be prepared. It should also be large enough so that various kinds of experiments can be conducted. A simple apparatus to grow a large single ice crystal was designed and constructed in a laboratory in reference to the Czochralski method. A sample size of approximately 10 cm was our required target for single ice crystal samples and successfully achieved with the apparatus constructed.

1. 緒 言

氷の物性を理解するためには単結晶氷についての測定結果が基礎となるが、そのためには良質で大型の水試料を必要とする場合が多い。良質とは不純物濃度が低く、かつ転位や積層欠陥などの格子欠陥が少なく結晶の完全性が高いことを意味する。必要な試料サイズについては測定分野によって異なるが、力学試験や超音波速度測定等の物性測定を目指す場合、長さ約10cmの試料を切り出せる氷単結晶が必要になる。

氷の結晶成長には、気相、液相、固相および水溶液からの成長が考えられるが、最も良質な氷結晶の育成には、高純度の水と良質な種子結晶を用いたブリッジマン法が使われている¹⁾。このとき用いられる種子結晶の完全性は良質な結晶の育成に不可欠であるが、このことにあまり依存しない方法として、凸形界面をもつ氷結晶の育成も研究されている²⁾。但し、氷育成中に精度の高い温度制御がなされなければ、これらの方法を用いても決して良い結晶は得られない。また、直径が3～4 cm以上のものは困難とされている。

大きな氷結晶を簡便に得る方法としては、むしろチョクラルスキー法が使われている^{3) 4) 5)}。但し、小傾角境界が入るリスクはブリッジマン法に較べるとかなり高い。また、水滴を次々と落下させて結晶を育成する氷筍法⁶⁾は、装置の作成も容易で大きな氷を得ることができるが、育成された結晶の完全性（転位密度等）に関する報告は無い。

*¹ 北見工業大学土木開発工学科

*² 室蘭工業大学材料物性工学科

我々は、物性測定用の大型標準試料を容易に生産するために、福田⁴⁾がチョコラルスキー法をもとに開発した方法を採用し、これを基本にしてさらに氷単結晶育成装置の単純化を図った。

2. 実験方法

2.1 実験装置の作成

本実験では、融液成長法の1つであるチョコラルスキー法(福田⁴⁾)を用いて氷結晶の育成を行った。この方法では育成する単結晶の種が必要であるが、他の単結晶作成方法に比べると体積当たりの育成時間が短く、効率良く大型単結晶が得られるという特長がある。また種子結晶の結晶軸方位を変えることにより、育成結晶の成長方向を任意に設定できる。

製作された育成装置は大きく分けて

- 1) 氷結晶育成室
- 2) 恒温槽
- 3) 温度表示用パーソナルコンピューター

の3つの部分から構成されている。装置全体の外観を図1に示す。但し、パーソナルコンピューターの接続は省略した。以下に各部の機能と形状の詳細について述べる。

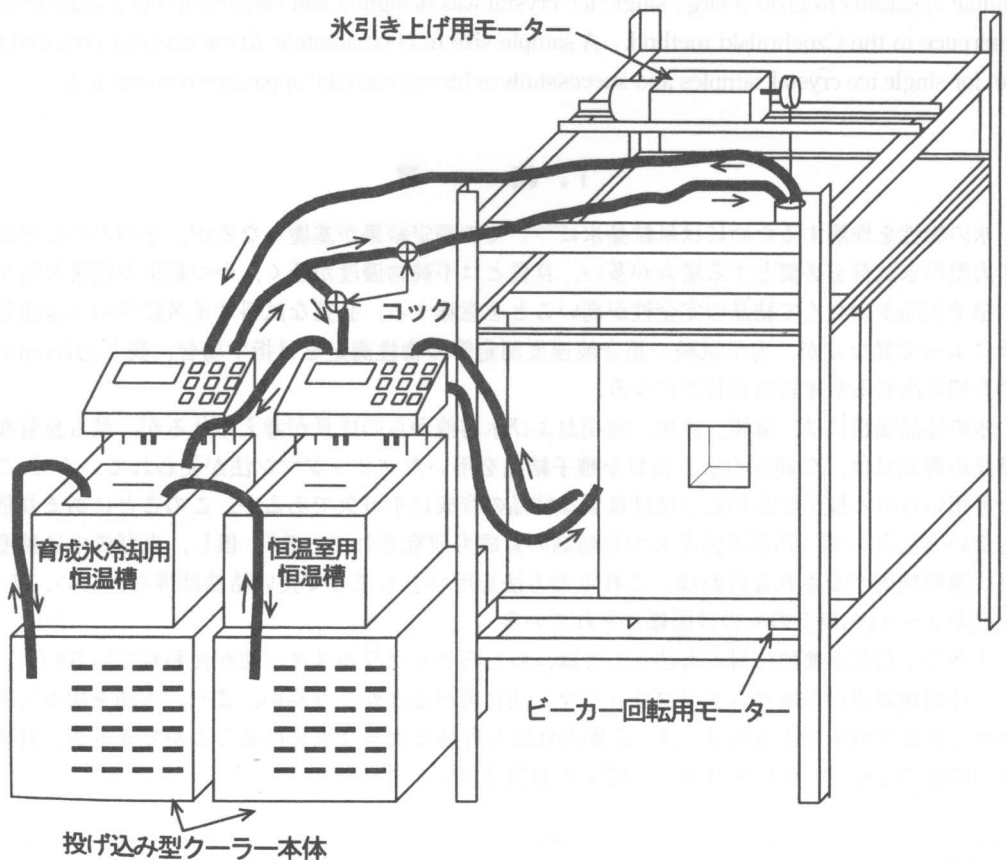


図1 氷結晶育成装置の外観

1) 氷結晶育成室 (以後, 育成室と略称)

育成室 (外形 $90 \times 80 \times 70$ cm) の外壁は, 厚さ5cmの断熱材 (スタイロフォーム) を2枚貼り合わせて作り, 組み立てた時に出来るだけ隙間が無いようにするために各壁面の縁に段差を付け, はめ込み型の構造となっている (図2参照). 育成室内部は厚さ5cmの断熱材で仕切られており, その1部屋 (気温調整室) にはラジエーターとファンを置き, 仕切りの上下に開けられた2カ所の通風口から空気を循環させて, 隣の結晶育成室内の気温制御を行っている. 気温調整室と結晶育成室の大きさは, それぞれ $15 \times 60 \times 50$ cmと $50 \times 60 \times 50$ cmである.

結晶育成室上部には, スピードコントロールモーター (オリエンタルモーター社製, 90-1440 rpm) に減速ギヤとプリーを組み合わせて作った引き上げ装置を設置し, $1.4 \sim 21$ mm/dayの速度範囲で氷結晶の引き上げ速度をコントロールできるようにした. 結晶育成室下部には回転速度 $0.25 \sim 3.9$ rpmのモーターを取り付けて, ビーカーの回転をコントロールできるようにした.

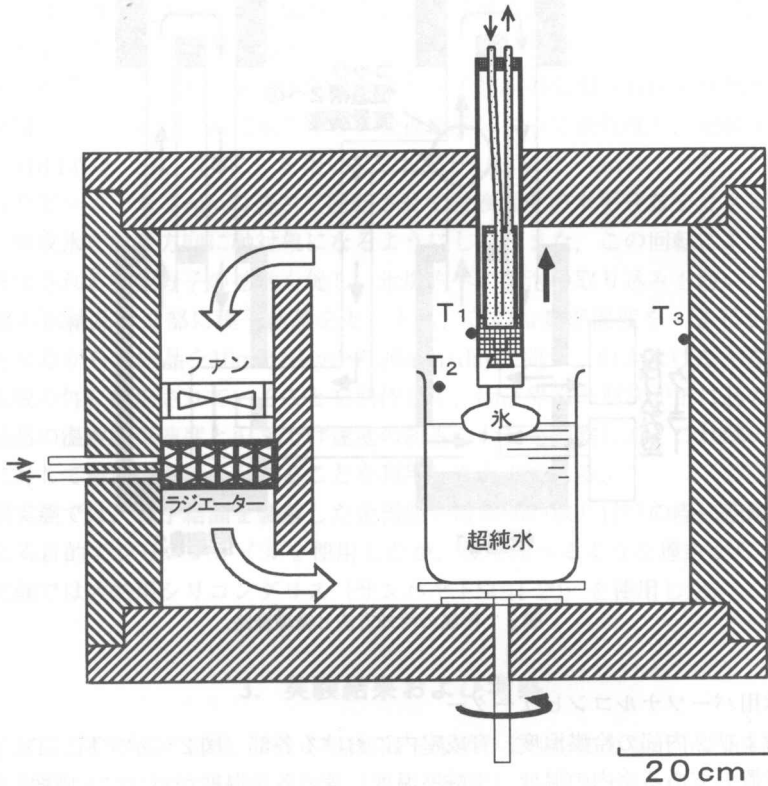


図2 氷結晶育成室. T_1 , T_2 , T_3 は, 熱電対を示す.

結晶育成室内に熱電対 T_1 , T_2 , T_3 を設置し, それぞれ種子結晶冷却部の温度, 結晶周辺温度, 育成室壁面温度をモニターできるようにした. また, 育成室壁面の一部に透明なプラスチックシート (3重) で窓を設け, 外部からCCDカメラで結晶成長の様子を観察できるようにした.

2) 恒温槽

冷媒にエチレングリコールと水の混合液を用いた恒温槽（EYELA NTB-221）を2つ使用して、種子結晶冷却部の温度とラジエーターの温度を別個にコントロールできるようにした（図3参照）。氷冷却用の恒温槽（恒温槽1）の内部は2台の投げ込み型クーラー（EYELA ECS-45）で冷却している。ラジエーター用の恒温槽（恒温槽2）内部は、氷冷却用冷媒の一部を分岐・循環させて冷却している。恒温槽には温度設定機能が付いており、1hに何℃の割り合いで冷媒温度を変化させるかをあらかじめ設定しておくことができる。福田⁴⁾の開発した装置では、氷の成長サイズをフィードバックさせて温度設定しているが、本研究ではこの設定を簡素化してフィードバック機能を除外している。

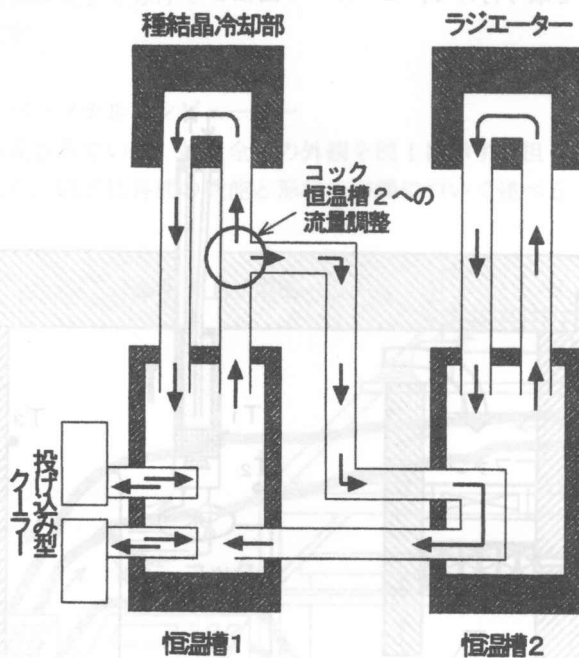


図3 冷媒の冷却方法と循環経路。

3) 温度表示用パーソナルコンピューター

恒温槽1および2内部の冷媒温度、育成室内における各部（図2に示す T_1 、 T_2 、 T_3 ）の温度、育成装置を設置してある室内の温度（実験室温度）等の各種温度がパソコン画面に表示され連続記録されている。また、CCDカメラからの育成室内画像データもパソコン画面に表示させるようにした。育成結晶の画像は、一定時間間隔の静止画として記録することが出来る。これらの構成図を図4に示す。このパソコンは学内の他のパソコンと連結しており、温度および結晶育成状況の遠隔監視が可能である。

2.2 氷の育成条件

氷結晶の育成にあたり、育成室内の温度が1℃から3℃の間になるようにラジエーター温度を

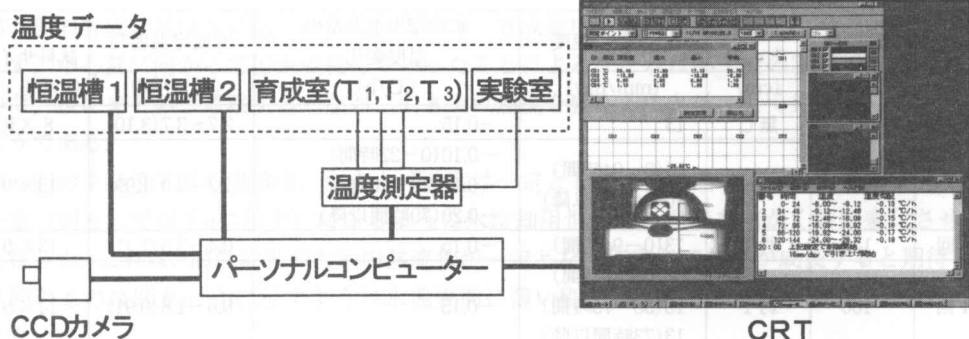


図4 パソコンへの入出力構成図.

調節した。これは、融液を4℃以下に保つことにより密度差による対流を防いで固液界面付近の等温線に乱れを生じさせないためである。

結晶成長用の融液には、北見工業大学化学システム工学科の応用分析化学研究室から提供を受けた超純水を用いた。これは、水道水をイオン交換樹脂によって前処理し、超純水製造装置（ミリポア社製 MILLI-Q SP. TOC.）を用いて比抵抗が18.3MΩ・cm以上となった水である。この純水を入れたビーカーを2rpmの速さで回転させて融液温度の水平分布をできるだけ一様になるようにし、育成氷を成長方向に軸対象になるようにした。また、この回転により、成長に伴い固液界面に排出される空気分子の拡散を促し、氷塊内への気泡の取り込みも防いだ。

育成室上部の氷結晶冷却部に種子結晶をセットし、この冷却部温度を-3℃から-23℃まで徐々に降下させながら氷結晶を10mm/dayから20mm/dayの間で、引き上げた。この成長過程で結晶粒界が氷塊の外に排出されていくことを期待して、固液界面の形状が下に凸の曲面となるように、種子結晶の温度降下速度と引き上げ速度の組み合わせを調整した。これは一般的には結晶粒界が界面に対して垂直になろうとすることを利用したものである。

第3, 4回実験では、種子結晶を装着した金属部と冷却部の取り付けの際に空隙による熱流量の低下を抑える目的でシリコンオイルを使用したが、後に述べるような理由から不適と判断し、第6, 7回実験では放熱用シリコングリス（サンハヤトSCH-20）を使用した。

3. 実験結果および考察

実験は種子結晶の引き上げ速度、および温度降下速度の条件を変えながら7回行った。各回の条件を表1にまとめている。

第1回実験は、種子結晶を得るために行ったものである。引き上げ法では種子結晶となる単結晶が必要である。このため、種子結晶冷却部の金属部分を直接水に接触させて氷を成長させた。この時の実験室温度、育成室温度（ T_2 ）および種子結晶冷却部温度（ T_1 ）を図5aに示す。この図で、育成室温度（ T_2 ）が24時間と30時間付近で一時的な上昇を示しているのは、育成状態を確認するために育成室の蓋をはずしたためである。これを除けば、育成室および種子冷却部温度（ T_2, T_1 ）は±0.2℃の温度変動はあるが、育成装置の外部である実験室温度の影響を殆ど受

表1 実験条件および結果

実験	実験時間	種子結晶 サイズ	引き上げ速度	氷冷却用恒温槽の 温度変化	育成室温度 T_2	得られた 試料サイズ
	(hour)	(cm)	(mm/day)	($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	($^{\circ}\text{C}$) (平均)	($L \times \phi$, cm)
第1回	48	無し	13	-0.15	2.7~3.7(3.10)	8×10
第2回	165	約2	13(0-94時間) 10(94時間以降)	-0.10(0-22時間) -0.13(22-70時間) -0.20(70時間以降)	1.2~3.0(1.99)	13×9
第3回	143	約1	13(0-94時間)	-0.15	0.4~3.5(1.11)	13×9
第4回	160	約1	20(0-38時間) 15(38-73時間) 13(73時間以降)	-0.15	0.6~1.8(0.91)	14×9
第5回	118	約4	15(0-52時間) 16(53-70時間) 15(70時間以降)	-0.15	0.7~1.2(0.95)	14×11
第6回	142	約3	16(0-85時間) 13(85時間以降)	-0.13(0-24時間) -0.14(24-48時間) -0.15(48-72時間) -0.16(72-96時間) -0.17(96-120時間) -0.18(120時間以降)	0.7~2.3(1.02)	14×10
第7回	145	約3	15(0-145時間)	-0.20(0-24時間) -0.13(24-48時間) -0.14(48-72時間) -0.15(72-96時間) -0.16(96-120時間) -0.17(120時間以降)	0.7~2.5(1.05)	15×10

けていない。

育成された氷塊を水平方向からみた偏光写真が図5 bであり、図5 bに点線で示した位置から切り出した断面薄片の偏光写真が図5 cである。これらは、氷塊が多結晶であり、冷却金属部で多数の結晶核が生成したことを示している。図5 bで、氷内部の陰影が「ハ」の字型になり結晶粒界が氷の中心から離れる方向に向かっており、中心部にある結晶が徐々に大きくなっていることがわかる。これは前に述べた凸型界面の効果である。

第2回実験は、第1回実験で育成した氷多結晶（図5 b, c）の一番大きな結晶粒から円柱状に切り出した単結晶（直径2 cm程度）を種子結晶として用いた。このとき、種子結晶サイズとして出来るだけ大きなものが必要と考え、c軸方位については考慮しなかった。育成結晶は表面に薄い別の結晶があるものの、ほぼ単結晶であった。

第3回実験は、第2回の単結晶部分からc軸に長い、直径1 cmの円柱状に切り出して種子結晶とし、育成氷のc軸が鉛直方向（成長方向）になるように種子結晶冷却部に取り付けた。育成結晶は多結晶であった。これは種子結晶を装着した金属部を冷却部に取り付けるときに隙間に挿入したシリコンオイルが、融液中に流れ落ち、成長界面に何らかの影響を与え新たな核生成を引き起こしたものと思われる。

第4回および第5回の実験は、氷冷却用恒温槽の温度は第3回と同じにし、育成結晶の引き上げ速度を変えることにより、氷塊の直径および固液界面の形状がどのように違うかを観察することを目的に行った。育成結晶は第4回のは多結晶となり、その理由は第3回と同じと思われ

る。

第5回の育成結晶は3結晶となった。これは、育成途中で表面に出来た新結晶が氷塊外に排出されず、中心部に向かって拡大成長していったことによる。これは第7回の実験でも起こっているので、後にまとめて考察する。なお、引き上げ速度を変えることは、とくに良い結果を与えないようである。

第6回および第7回の実験は、引き上げ速度は一定とし、種子結晶冷却部の温度降下速度をほぼ一定（例として図6aに示す）になるように氷冷却用恒温槽の温度を細かく時間変化させて実験を行った。これは、潜熱除去のための熱流量が一定となり安定して結晶が成長すると期待した。第6回のもは図6a, bに示すように氷塊表面に薄い別結晶があるものの、期待どおりの単結晶となった。

第7回のもは、第5回と同様、表面に出来た新結晶が中心部に向かって成長し2結晶となった。

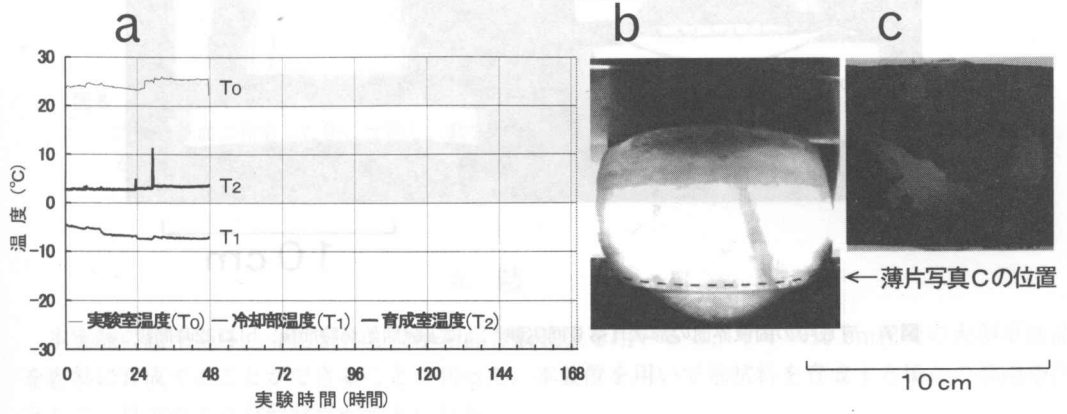


図5 第1回実験の結果：(a)温度変化，(b)氷塊，(c)水平薄片

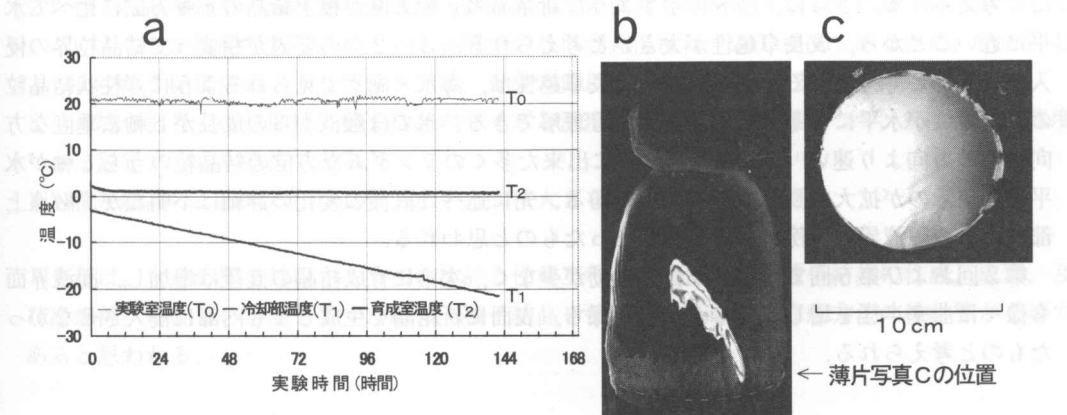


図6 第6回実験の結果：(a)温度変化，(b)氷塊，(c)水平薄片

固液界面の形状は全ての実験について育成中に変化したが、典型的な例として第6回の実験のものを図7に示して述べる。図7a, bはそれぞれ、実験開始から36時間後と、132時間後の育成氷の写真である。この写真からわかるように、36時間後では固液界面は曲率が小さく下に凸の曲面になっているのに対し、132時間後では曲率半径が増加している。これは成長面の増加、かつ氷冷却部と固液界面の間の距離が増加して温度勾配が減少したために、潜熱除去のための熱流の方向が変わったせいであると思われる。従って、凸型界面の粒界排除効果は、主として成長初期に大きい。

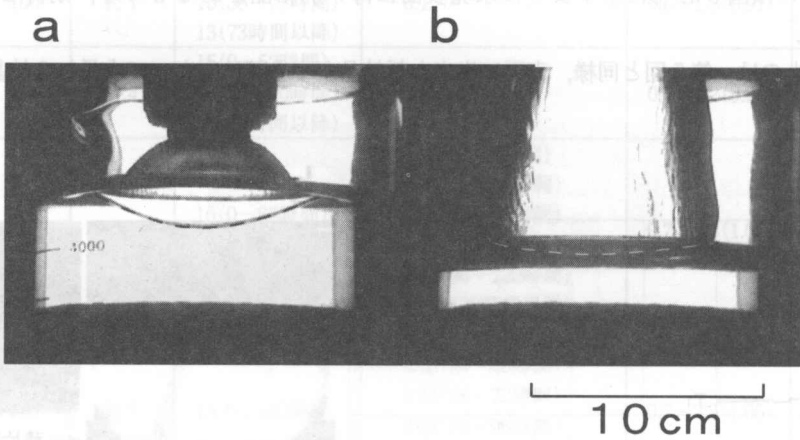


図7 育成中の固液界面の形状（第6回実験）：aは実験開始36時間後，bは132時間後

第5回および第7回の場合については、育成結晶の直径が大きくなり最大となったときに、新結晶が生成し、直径の減少とともに中心に向かって成長していくように見える。これは結晶成長面から奪う熱が小さくなったためであり、これにより、固液界面の曲率半径は急激に大きくなったと考えられる。さらに、図8に示すように新結晶のc軸方位が種子結晶のc軸方位に比べて水平に近いことから、成長卓越性が大きいと考えられる。この2つの要因が相俟って結晶粒界の侵入を許したと考えられる。なお、この成長卓越性は、海水・湖水で見られるように、柱状結晶粒のc軸方位が水平になっていることから理解できる。氷では融液からの成長がc軸に垂直な方向が他の方向より速い⁷⁾ ために、結氷時に出来た多くのランダムな方位の結晶粒のうちc軸が水平に近いものが拡大成長していくためである。先に述べた直径の変化の詳細は不明だが、融液上部すなわち固液界面近傍に温度変動があったものと思われる。

第2回および第6回では、各条件の変動が少なく、次第に育成結晶の直径は増加し、固液界面も徐々に曲率半径を増しているが凸型を保ち、表面に新結晶を生成しても内部に侵入させなかったものと考えられる。

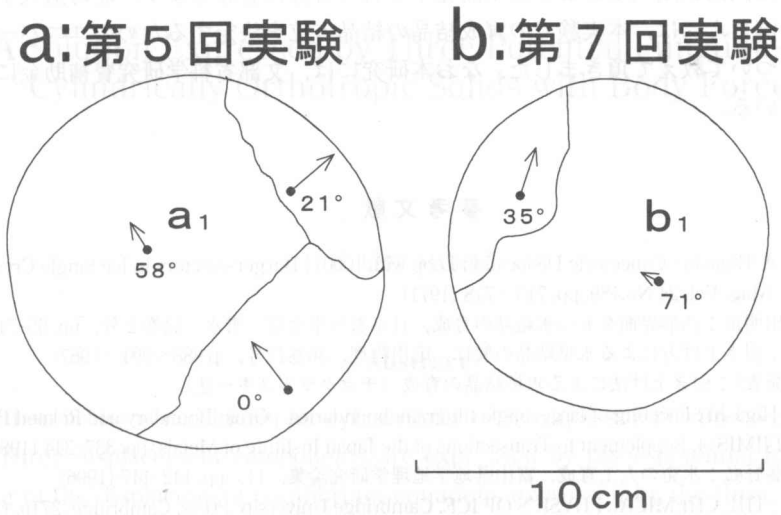


図8 氷塊の水平薄片観察から求めたc軸方位分布：矢印の方向は水平方向を示し、長さはc軸方向の単位長を紙面に投影した値に比例し、数値は紙面からの角度を示す．結晶粒 a_1 および b_1 は、種子結晶から成長したもので、それ以外は育成途中で発生した結晶粒である．

4. 結 言

本実験の結果から、今回製作した氷結晶育成装置を用いると、サイズ10 cm程度の大型単結晶を容易に育成することができることが判った．本装置を用いて氷試料を育成する場合の最適条件として、以下のような留意点が考えられる．

- 1) 本装置では、氷育成室内の温度は実験室温度にほとんど影響されず、 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内の制御が可能であるので、融液内の温度差を出来るだけ小さく保つために、融液温度を 1°C にするのが最適であろう．
- 2) 種子結晶冷却部の温度降下速度は、固液界面での曲面を維持できるように徐々に大きくしていくことが重要である．また、本装置での最低到達温度は -20°C 程度であるため、第6回および第7回実験のような条件下では、育成時間は最長140時間程度と見積られる．
- 3) 氷塊の引き上げ速度は、種子結晶のサイズと温度降下速度とを考慮しつつ、 15 mm/day 程度に設定するのが適当である．
- 4) 種子結晶は、出来るだけ良質で水平方向に大きなものがよい．

今後は、育成時間を短縮する方法の検討と作業工程の簡略化、特に種子結晶の作成、成形、及び冷却部への装着の手間を省くために、種子結晶を使用しない単結晶作成方法の検討等が必要であると思われる．

謝 辞

本研究にぜひとも必要であった超純水を提供して頂いた北見工業大学、赤塚邦彦教授に感謝します．また、信山直紀さんには、純水の取扱いについて丁寧に指導して頂きました．さらに、貴

重なる助言を頂いた沢田正剛先生および土木開発工学科の皆様に感謝します。北海道大学低温科学研究所の宮本 淳さんには、本実験での育成結晶の結晶方位を決定するためのユニバーサル・ステージの操作について教えて頂きました。なお本研究には、文部省科学研究費補助金による支援を一部利用している。

参考文献

- 1) M. Oguro and A. Higashi : Concentric Dislocation Loop with [0001] Burgers vectors in Ice Single Crystals Doped with NH₃, Phil. Mag. Vol. 24 No.189, pp. 713~718 (1971)
- 2) 太田義信, 福田明治: 凸形界面をもつ氷結晶の育成, 日本雪氷学会誌 雪氷 44巻2号, pp.65-71 (1982)
- 3) 東見, 小黒貢: 引き上げ方による氷単結晶の製作, 応用物理, 36巻12号, p.988~994 (1967)
- 4) 福田明治 (未発表): 引き上げ法による氷単結晶の育成 (チョクラルスキー法)
- 5) T. Hondoh, A. Higashi : Faceting of large-angle tilt grain-boundaries. Grain Boundary and Related Phenomena, Proceedings of JIMIS-4, Supplement to Transactions of the Japan Institute of Metals, pp. 337-344 (1986)
- 6) 対馬勝年, 齊藤好弘: 氷筈の人工育成. 富山県地学地理学研究論集, 11, pp. 142-147 (1996)
- 7) N. H. Fletcher : THE CHEMICAL PHYSICS OF ICE. Cambridge University Press, Cambridge, 271p. (1970)