



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	多結晶及び単結晶の氷の内部摩擦
Author(s)	黒岩, 大助; KUROIWA, Daisuke; 山地, 健次 他
Citation	低温科学. 物理篇, 18, 97-114
Issue Date	1959-11-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17959
Type	departmental bulletin paper
File Information	18_p97-114.pdf



多結晶及び単結晶の水の内部摩擦*

黒岩大助 山地健次

(低温科学研究所 純正物理学部門)

(昭和34年7月受理)

I. 序 言

固体の棒を自由振動させて放置すると、その振動振幅は一般に時間がたつと共に減衰してゆく。その減衰の度合は内部摩擦の大きい固体ほど速い。固体の内部摩擦は、構造にきわめて敏感な性質の一つとして古くから金属の内部構造、とくに最近はその結晶塑性的性質と関連して、金属内部の格子欠陥、原子、転位、不純物原子等の挙動を解析する有力な手段の一つとして広く利用されている。

氷は金属、他の固体とはその物理的性質を著しく異にする物質であり、その内部構造、組織についてはまだ未知の点が多い。従つて、氷の内部摩擦を広い温度範囲にわたつて測定しておくことは、その内部構造を知るうえで有力な手がかりの一つとなるであろう。われわれは水を急速に凍らせた市販の氷、実験室でゆつくり成長させた単結晶の水、および中谷教授がグリーンランドから日本に持帰えられた氷河水などを研究材料としてその内部摩擦を測定してみた。氷河の水は金属のシタリングと同じように雪の粒子と粒子とが巨大な圧力と長い年月の間に互に結合し再結晶してできたもので、前二者の氷とその成因を全く異にする。このような構造や成因の差異が内部摩擦のうえにどのようにあらわれるかは甚だ興味ある問題である。

II. 実験装置

氷の内部摩擦の測定は撓み振動法**によつた。内部摩擦は一般に振動数と温度との函数である。測定温度をできるだけ広げるため振動装置全体は液体酸素又は窒素で冷却することのできる冷却槽のなかに収められている。

第1図は振動装置の概要を示す略図である。P₁及びP₂が同一の氷のブロックから切りとつた断面が矩形の細長い氷の棒である。P₁、P₂は正確に同じ寸法に調製されていて、P₁が温度測定、P₂が内部摩擦の測定に使われる試料である。P₂の両端にはうすい小さな鉄片がおりまげて差込んである。(鉄片は試料に凍りつかせてもよい。しかし、温度を液体酸素の温度にまで下げると、両者の熱膨脹張率の差によつて試料に割目があることがあるのでさけた方がよ

* 北海道大学低温科学研究所業績 第534号

** 測定法の詳細は文献 1), 2), 3) 又は 4) を参照されたい。

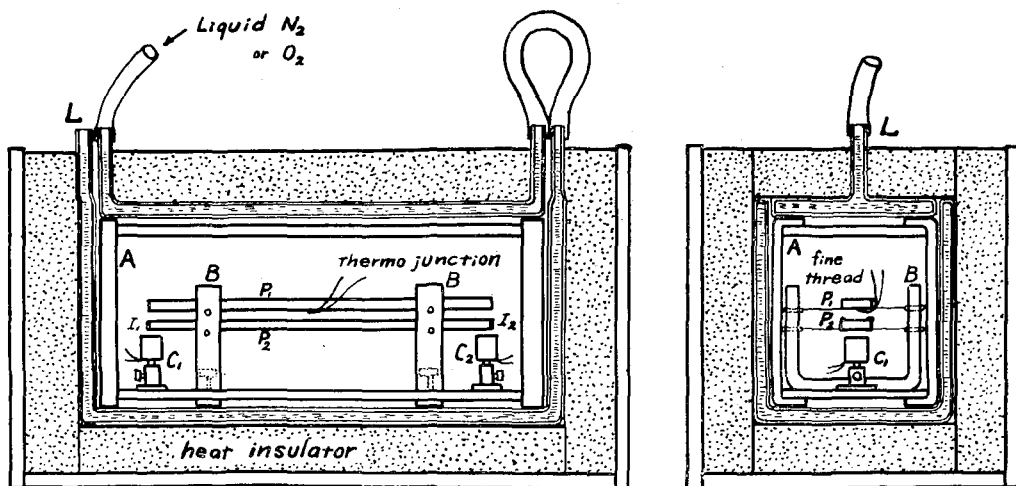


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus.

い) 鉄片のすぐ下に約5 mm位はなして2個の電磁石 C_1 , C_2 がとりつけられている。 P_1 と P_2 は2個のU字型の金属製の枠 B に張られた2本の細い絹糸によつてその振動の節点の位置で水平にささえられている。 B と C_1 , C_2 はそれぞれ丈夫な金属製のフレーム A に取付けられていて、その位置は試料の寸法に応じて自由に変えることができる。装置全体は予め低温室のなかでセットし液体酸素又は窒素を循環させることのできる冷却槽 L の内部に取められる。 L の外側は熱絶縁のよいフォームスチレンでつまれている。

試料の温度は熱電対を直接 P_2 に接触させて測定するのが理想的である。しかし、そうすると振動の *damping* に影響を与えるので同じ寸法に仕上げた P_1 を P_2 とほぼ同じ熱的關係位置におき、 P_1 に熱電対を接触させてその温度を測り P_2 の温度とみなすことにした。この装置では、温度を自由にコントロールすることは困難であるから、冷却槽に十分液体酸素又は窒素を送りこんで温度を下げ、 P_1 の温度がその沸点に等しくなつてから冷却液の補給をやめ、あとは自然昇温と共に測定をつづけた。温度の上昇速度はかんまんほどよいがこの装置では液体酸素の温度から -3°C に上昇するのに約8時間を要した。冷却槽の大きさは氷の試料の大きさによつてそれぞれ内容積が $45 \times 18 \times 12 \text{ cm}^3$, $24 \times 13 \times 12 \text{ cm}^3$, $15 \times 13 \times 12 \text{ cm}^3$ の3種類が使用された。

コイル C_1 に交流電流を通じその周波数を連続的に変えてゆくと、 P_2 は振動し始めるが周波数が P_2 の固有振動数に一致したところで共振し、コイル C_2 に誘起される電流は極大値に達する。このとき C_1 に流れる電流を短絡すると P_2 は自由振動に移り振幅は次第に減衰してゆく。試料 P_2 の固有振動数 f と、振幅が最初の $\frac{1}{n}$ に減ずる迄に要する時間 $t_{\frac{1}{n}}$ を測定すると氷のヤング率 E と、内部摩擦に比例する量 $\tan \delta$ とは次式で与えられる*。

* 固体の棒の振動エネルギーを E 、内部摩擦のため失われてゆくそれを ΔE とすれば、 $\tan \delta = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E}$ であつて、一周期毎に失われてゆくエネルギーの割合を意味する。

$$E = \frac{48\pi^2 l^4 \rho}{m^4 a^2} f^2 \quad (1)$$

$$\tan \delta = \frac{\log_c n}{\pi \cdot f \cdot l_{1/n}} \quad (2)$$

ここで、 m は振動の様式で決まる常数で、 l は試料 P_2 の長さ、 a は厚さ、 ρ は密度である。

III. 実験結果

第2図にわれわれが実験に使用した代表的な氷の試料の偏光写真を示す。(A)及び(B)が市販の多結晶氷で、(A)は大きな氷のブロックから凍結方向に対し垂直に切りとつたもの、(B)は平行に切りとつたものである。(A)は長さが17 cmであるから結晶粒の大きさは、10 mm~5 mmの大きさをもっている。(C)及び(D)が研究室でつくられた人工の単結晶の氷である。但し(C)は製造の途中で急に条件が変つたため orientation が若干ずれた2個の単結晶に分れてしまったものである。つまり二つの単結晶が一つの結晶粒界でつながっている。(D)は完全な1個の単結晶であつて粒界構造を示さない。ここで完全なという意味は偏光板をどのように廻転しても結晶内部にほとんど distortion を認めないという意味である。単結晶の氷は、実験の終つたあとで氷の面にレプリカ用のフォルムパール液をかけピットをつくりピットの表わす結晶面の方向からその orientation を決定するといういわゆる樋口⁹⁾の方法で結晶軸を決めた。

振動法で固体の内部摩擦を測定する場合、内部摩擦は温度、振動数の函数であるだけでなく、内部摩擦を生ずる原因によっては振動振幅によつても大きく変るといわれている。われわれの実験の場合、試料は第1図に示したような密閉された冷却槽のなかに入れられるので実験のたびに振動振

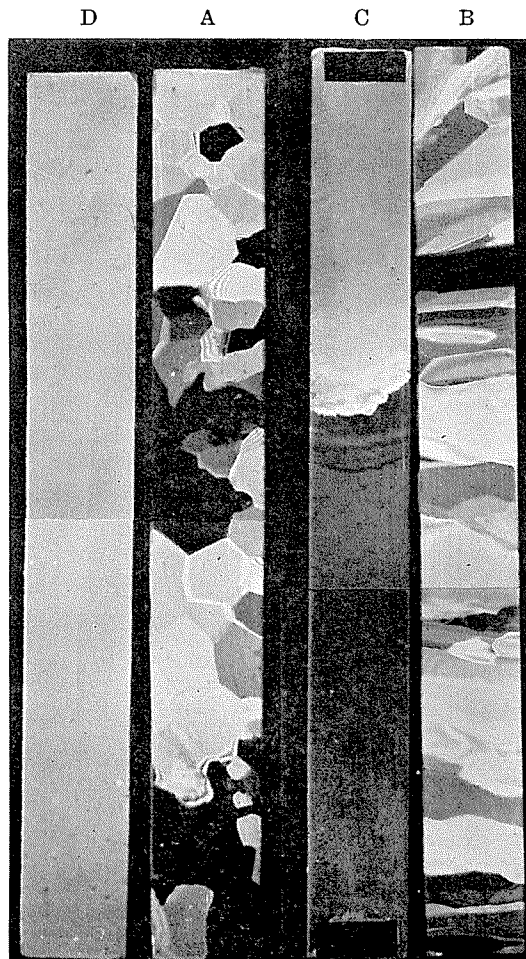


Fig. 2. Patterns obtained with ice specimens put between crossed polaroids.

- A, B. Polycrystalline ice.
- C. 2-single crystal ice.
- D. Single-crystal ice.

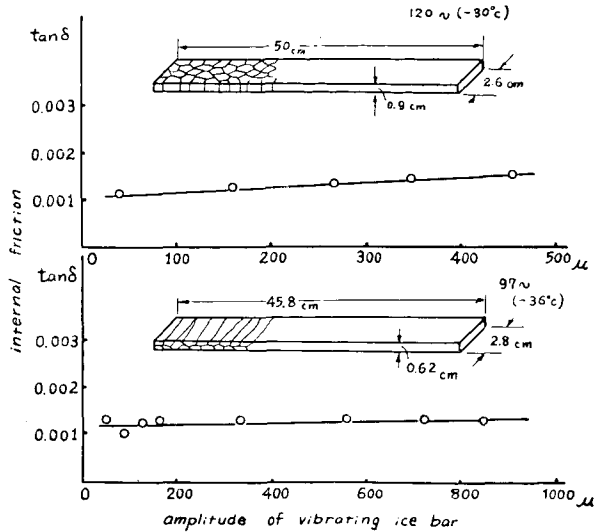


Fig. 3. Relation between $\tan \delta$ and amplitude of vibrating ice bar.

幅を測定することは困難になる。それで氷の場合、振動振幅によつて内部摩擦がどの程度違うかを予め調べておく必要がある。第3図は低温室のなかで図に示したような寸法の氷を振動させ、振動振幅を $10 \mu \sim 800 \mu$ に変えたときの内部摩擦の変化を示す。横軸は実測した振幅を μ で示す。実験に使つた氷の試料は図示のように凍結方向に対して垂直及び平行に切りとられた市販の多結晶氷である。振幅の測定は試料の中央部を強い光で斜めから照明し、氷の表面にある小さな凸起のフレを水平顕微鏡で観測した。振動が始まると凸起は顕微鏡の視野のなかで輝く条となつて見える。(低温科学第15輯, 44頁参照) 図から明らかなように、振動振幅が大きく変つても $\tan \delta$ には著しい変化はみられない。われわれは、以後すべて振動振幅はできるだけ小さくして数 μ の範囲で測定を行つた。

i) 多結晶氷の内部摩擦

第4図は多結晶の市販の氷についての実験結果を示す。曲線(1)~(5)は、凍結方向に対し垂直に切り出した試料について振動数を変えて測定した一連の結果で、曲線(6)は凍結方向に対し水平に切りとつた別の試料についての測定結果である。先ず、曲線(1)は、長さ38.7 cm、巾19.3 cm、厚さ0.7 cmの試料をその基本振動数で測定したものである。測定は低温度から始めたが温度上昇と共に $\tan \delta$ は -145°C 附近で山の高さがほぼ0.005に達する peak をあらわす。温度が更に高くなると $\tan \delta$ は一たん小さくなるが、 -75°C 附近で peak の値が0.01に達するすどい極大を示す。温度が更に上昇してゆくと共に $\tan \delta$ は小さくなり -30°C 附近で極小となつてそれ以後は温度が融点に近づくと共に指数函数的に増大してゆく。曲線(2)は同じ試料を基本振動数の約2.73倍に相当する第1倍音で測定したものである。この場合試料は第1倍音における節点の位置を支持することはいうまでもない。 $\tan \delta$ に2つの peak があ

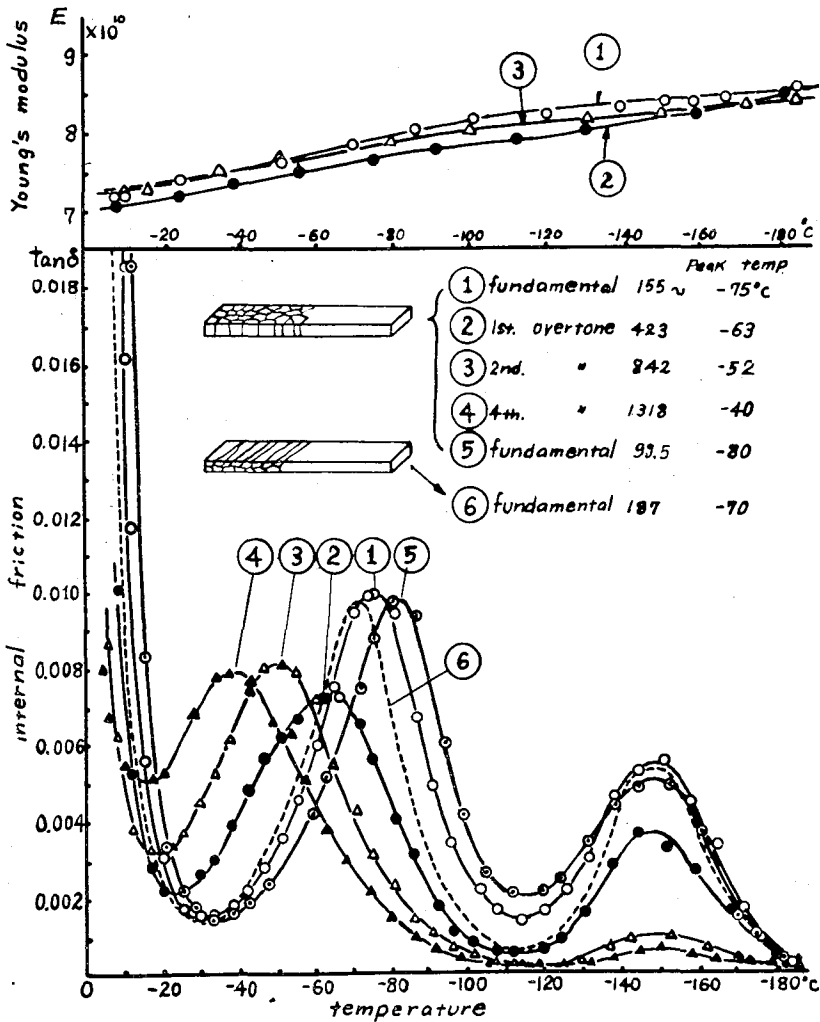


Fig. 4. Temperature dependencies of internal friction and Young's modulus of polycrystalline ice.

らわれること、及び融点に近づくと $\tan \delta$ が急激な上昇を示すことなど全体としての様相は大体同じである。ただ曲線(1)と異なっている点は -145°C 附近の低温にあらわれる $\tan \delta$ の peak 値が小さくなったことと、中間温度領域での peak のあらわれる温度が基本振動の場合に比べ -63°C と高い温度に移ったことである。次に曲線(3)は基本振動数の5.4倍に当る第2倍音で測定した $\tan \delta$ の変化である。低温領域での peak 値の減少及び中間温度領域での極大値のより高温側への移動がみられる。曲線(4)は基本振動数の13.3倍に相当する第4倍音での測定値であるが、曲線(3)の実験終了後、試料が昇華によって少し寸法が異なるようになったのでカンナをかけて厚さを削り、0.51 cm にしたのである。そのため試料の基本振動数は最初の値よ

りもやや小さくなり 99.5 へ になった。その結果として曲線 (4) の第 4 倍音の振動数は 1318 へ になったのである。この場合も低温側の $\tan \delta$ の peak はほとんど消失し、中間温度領域のそれはより高温側に移り、かつ peak の値そのものも最初の曲線 (1) に比べかなり低くなっている。これまでの実験で、この試料は融点近くの温度から液体酸素の低い沸点にいたる広い温度範囲にわたって前後 4 回の熱処理をうけたことになる。もし、氷の $\tan \delta$ の温度特性がヒステレシスを持っているならば、このあとで再び基本振動にもどして測定を行うと $\tan \delta$ は初めの値には帰らないであろう。この点を験すために曲線 (5) は再び基本振動数で測定した $\tan \delta$ の値である。さきにもべたように試料の厚さは途中で寸法調整のためうすくなつたので振動数は曲線 (1) の場合より小さくなっているが、低温側の peak はまえと同じ位置に、中間温度領域の peak は振動数の低下に応じて曲線 (1) よりやや低い温度 -70°C にあらわれている。曲線の全体としての形及び peak 値には顕著なヒステレシスはみられない。

曲線 (6) は、ほぼ同じ大きさの、凍結方向に対し平行に切りとつた多結晶の試料について基本振動数で測定した $\tan \delta$ の値である。結晶粒の配列は前者に比べて著しく違っているが $\tan \delta$ の温度特性はほとんど変わらない。

第 5 図の上方には、同じ温度範囲で測定した氷のヤング率が示されている。曲線につけた番号の (1) は基本振動、(2) は第 1 倍音、(3) は第 2 倍音での測定値を意味する。ヤング率は -10°C 附近では 7.2×10^{10} ぐらいであるが、温度低下と共に増え、 -180°C ではほぼ 8.5×10^{10} になっている。

多結晶氷の $\tan \delta$ の温度特性を要約すると次のようになる。すなわち多結晶氷の $\tan \delta$ は $0^{\circ}\text{C} \sim -180^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において 3 様の特徴的な変化を示す。まず、第 1 は $0^{\circ}\text{C} \sim -35^{\circ}\text{C}$ にかけての $\tan \delta$ の急激な減少である。第 2 には、 $-35^{\circ}\text{C} \sim -120^{\circ}\text{C}$ の中間温度領域にあらわれる $\tan \delta$ の大きな極大である。この極値は振動数の増大と共に減少し、かつ、ピークのあらわれる温度は高温側に移る。(これと類似の現象は金属では、ポルドニー peak として知られている。) 第 3 には -145°C 附近の低温領域にあらわれるいま一つの peak である。この peak の値は振動数の増大と共に減少するが peak のあらわれる温度は振動数によつて移動することがない。

次に、氷の単結晶の $\tan \delta$ の温度特性が多結晶氷のそれと如何に異なるかを示そう。

ii) 単結晶の氷の $\tan \delta$ の温度特性

第 5 図は低温室のなかで普通の水道水を凍結させてつくつた人工の単結晶氷について、 $\tan \delta$ を測定したものである。単結晶は交叉ニコルのもとで歪のない完全な部分を切り出し矩形の試料に仕上げた。単結晶は大きなもので長さが 17 cm、小さいものでも 13 cm のものが得られた。(これらの単結晶は当研究所の若浜氏の製作されたものである)⁹⁾。曲線 (1), (2), (3), は C 軸が矩形の棒の長さの方向と一致しているもの、すなわち切り面が振動方向と平行にならんでいる単結晶についてのもので振動数を 510 へ、870 へ、2350 へ 変えてその $\tan \delta$ を測定した

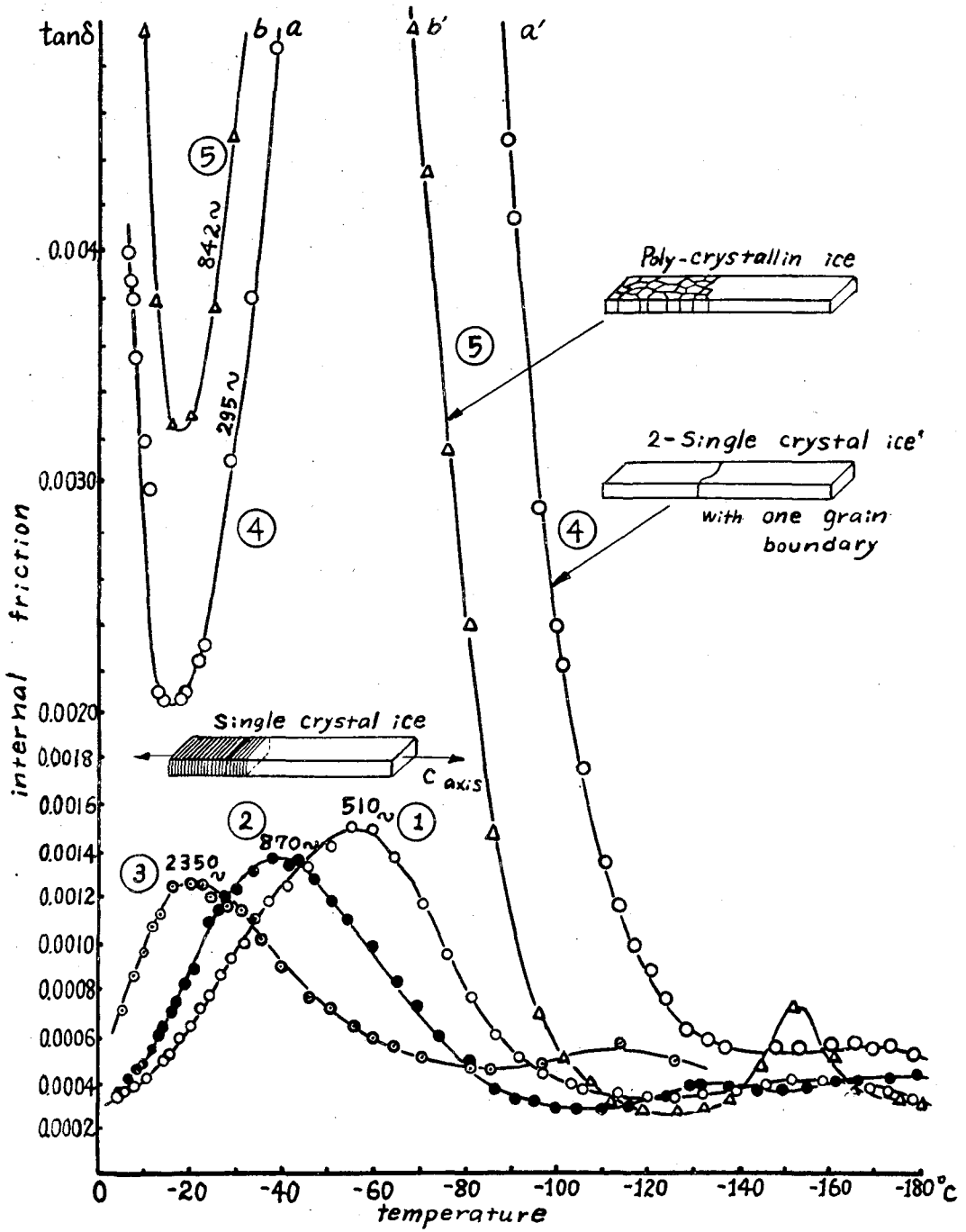


Fig. 5. Temperature dependencies of internal friction of single crystal ice.

ものである。測定の順序は先ず870 への基本振動で曲線(2)を得、ついで第1倍音で曲線(3)を最後に試料の厚さを削つてうすくし曲線(1)を得た。 $\tan \delta$ の値を示す縦軸は、第4図の場合のその5倍に拡大して画いてある。この単結晶の内部摩擦が多結晶氷のそれに比べて如何に小さいかを示すために、第4図の多結晶氷の測定値の一つを書きこんでみたのが曲線(5)である。曲線(5)の端bはピーク値0.008(図には画かれていない)を経て曲線(5)のいま一つの端b'につながる。曲線(5)の振動数は842 へであるからこれとほぼ同じ振動数の単結晶での値、曲線(2)と比較してみれば単結晶の内部摩擦が多結晶のそれに比べて如何に小さいかがわかるであろう。そして、更に重要な点は、単結晶の $\tan \delta$ を示す曲線は、多結晶氷にみられたように温度が融点に近づくと共に急激に増大するということがなく、逆に温度が融点に近づくと共に急に減少してゆく。また、多結晶氷にみられたような -145°C 附近における低温度領域のpeakもほとんどなく(たとえあつても多結晶氷に比べるとはるかに小さい)、ただ中間温度領域での $\tan \delta$ のpeakのみがあつて、この極値の山が振動数の函数として高温側にずれてゆくのである。

単結晶の氷では、温度が融点に近づくと共に内部摩擦が減りつづけるという実験事実から逆に、多結晶の氷での融点近くにおける $\tan \delta$ の急激な上昇部は、結晶粒界に起因する内部摩擦であるということができらるであろう。これを更に裏付けるいま一つの実験事実がある。それは、第5図の曲線(4)である。曲線(4)は、第2図の偏光写真(C)に示すごとく、orientationの異なつた2個の単結晶が一つの結晶粒界でつながつた試料について測定されたものである。曲線

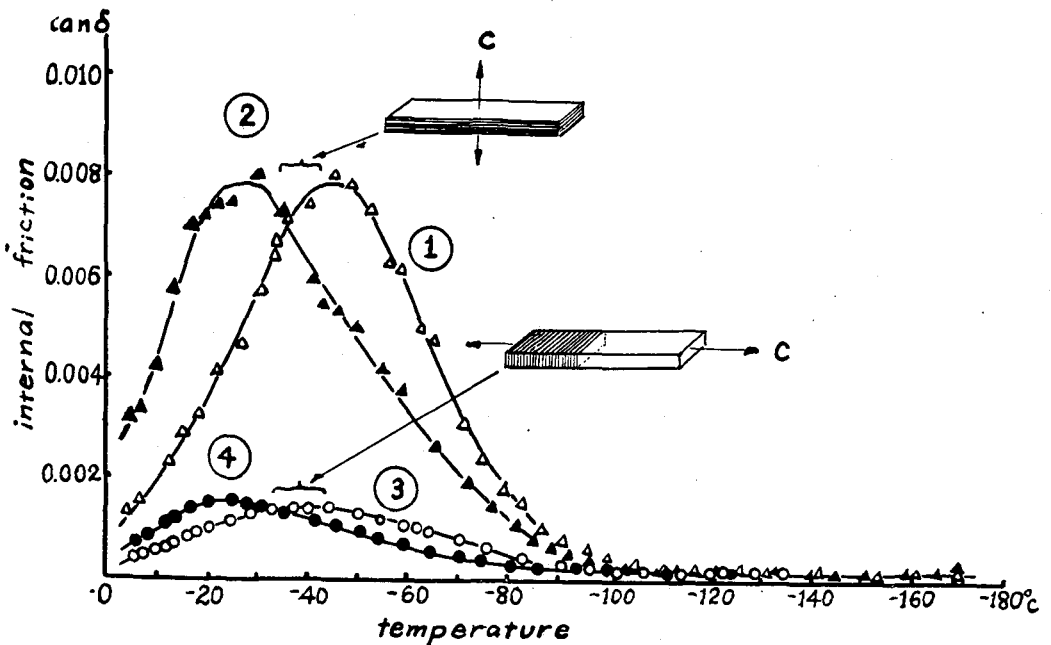


Fig. 6. Internal friction of two kinds of single crystal ices.

(4)の端 a は、 $\tan \delta$ の値がほぼ 0.01 に達する peak (図には画かれていない) を経ていま一つの曲線の端 a' につながっている。そして、この曲線は図のごとく、温度が -20°C 以上になると共に $\tan \delta$ の上昇部があらわれるのである。すなわち、結晶粒界がただ一つ存在するだけで $\tan \delta$ の温度特性は多結晶のそれに似てくるのである。

第 6 図に単結晶氷に関する別の測定例を示す。第 6 図で曲線 (3), (4) は、前の試料と同じく、C 軸の方向が試料の長さの方向と大体一致している単結晶についての $\tan \delta$ の温度特性で振動数は夫々 715 へ、及び 1950 へである。それぞれの曲線の peak の値は小さく、第 5 図のものとはほぼ同程度の大きさで peak のあらわれる温度は -40°C 、 -22°C である。ところで曲線 (1) 及び (2) は $\tan \delta$ の極値が多結晶氷のそれと同じ大きさをもつ単結晶氷の 1 例である。この単結晶は C 軸の方向が試料の厚さの方向と一致している。曲線 (1) は 510 へ、曲線 (2) は 1380 へである。融点近くの $\tan \delta$ の急激な上昇部もなければ、 -145°C 附近の第 2 の peak もない。振動数によつて極値を与える温度が高温側に移動する中間温度領域の peak の値が曲線 (3), (4) の単結晶に比べて著しく大きいのである。この単結晶を交叉偏光板ではさんで調べて



Fig. 7. Single crystal ice having interior distortion. Photograph was taken under the crossed polaroids.

みると、全体としては一本の単結晶であるが、第 7 図に示したように氷の内部に歪のような distortion 模様がみられたのである。このような distortion は、曲線 (3), (4) の単結晶や、第 2 図の単結晶には全くみられないのである。おそらく、この distortion 模様はごく僅かな傾むきをもつた微結晶の界面、すなわち微小傾角粒界の集つたものであらうと想像される。これは単なる speculation に過ぎないが曲線 (1), (2) の peak が曲線 (3), (4) のそれに比べて著しく大きいのは、このような distortion に起因するものと思われる。しかし、この試料は C 軸の方向が前の単結晶とは全く異なつていたので orientation の差異によるのかもしれない。したがつて決定的な結論は将来の研究にまたなければならぬ。

単結晶氷の内部摩擦を要約すると、単結晶氷の $\tan \delta$ は結晶粒界に起因する高温側の上昇部がない。 -145°C 付近にあらわれる peak もほとんどない。(あつてもごく小さい)。中間温度領域のいわゆるボルドニー peak は、多結晶氷の数分の一ないし、十分の一位に小さいものと多結晶氷のそれとほぼ同じ高さをもつものがある。

iii) 熱線照射によつて氷の内部につくつたチンダル像や内部歪による $\tan \delta$ の変化

金属の内部摩擦は金属を圧縮したり引張ったりして加工することによつて変ることが知られている。氷の場合にもうえにのべたような内部摩擦が加工によつてどのように変化するかを調べておくことは、氷の物性を金属とのアナロジーに立つて考えるときに参考になるであろう。しかし、氷はもろい物質であるから金属のように自由に加工することはむずかしい。それでわれわれは、氷に熱線を照射し内部融解によつてチンダル像をつくり、再び凍らせてその前後の $\tan \delta$ の変化を比べてみた。氷に熱線をあてると、まず結晶粒界がとけ始め、同時におのこの結晶粒の内部ではチンダル像又はチンダル花とよばれる内部融解がおこる⁷⁾。内部融解は結晶の基底面内であたかも雪の結晶のように六角形の樹枝状にとけてゆく。このようなとき、熱線照射をやめて氷を冷却すると、内部でとけていた水は凍結し始めるが、もと通りにならず融解に際して生じた真空の泡を残して凍結する。このため基底面の方向にひび割れを生じ内部歪を生ずるのである。暗室で斜め後から光で照明してみると、このようなチンダル花や基底面に生じた細かい割目が光を強く反射して輝いてみえる。第8図は、C軸が棒の長さの方向と一致

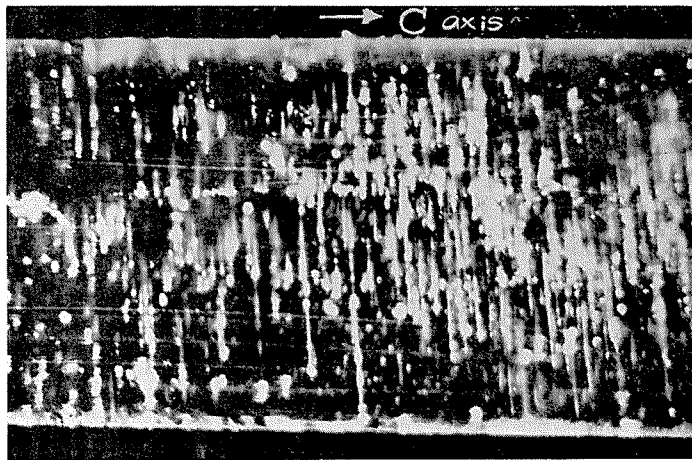


Fig. 8. Tyndall's figure produced by heat radiation.
(Single crystal ice)

している単結晶氷についてチンダルをつくつたもので基底面内に生じたチンダル花や細かい割目が無数の平行な線となつて観察される。このようにして氷の内部に歪を生ぜしめることができる。

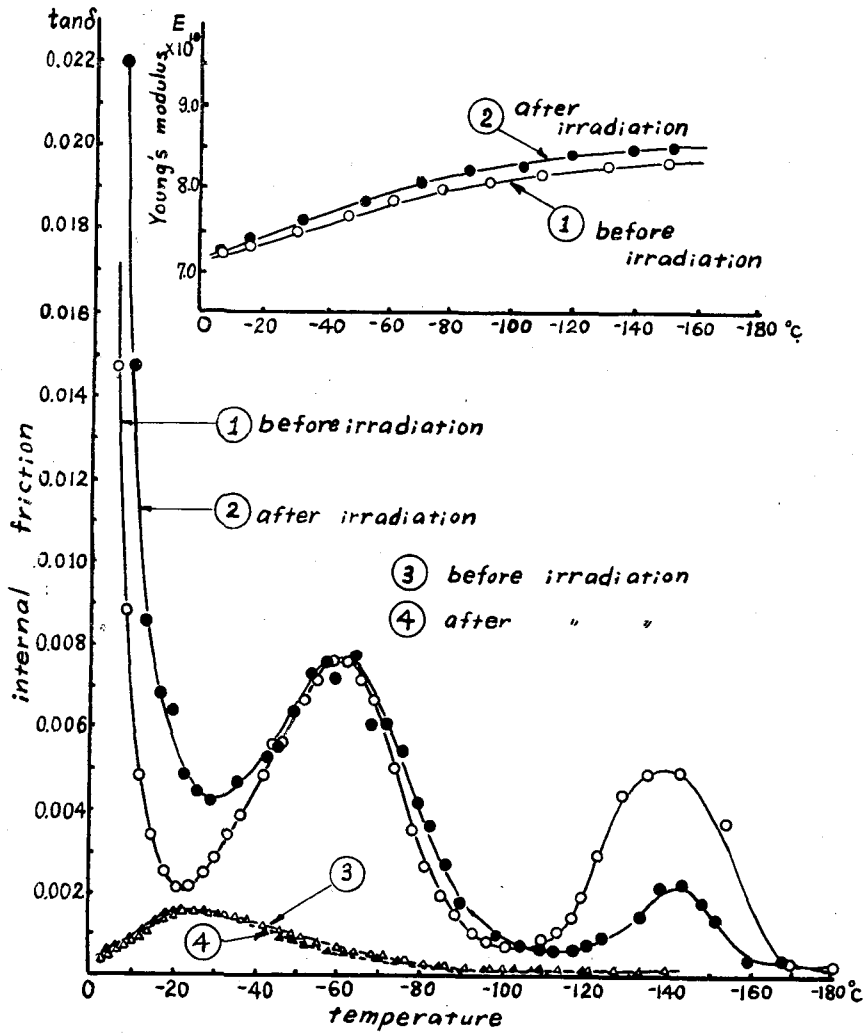


Fig. 9. Variation of internal friction due to irradiation with heat rays.

第9図は、このような多結晶及び単結晶の氷について、熱線照射をほどこす前と後とで測つた $\tan \delta$ の温度特性を示す。曲線(1)は多結晶氷について基本振動数 460 cm^{-1} で測つた熱線照射前の測定値、曲線(2)は、同じ試料に熱線を照射しチンダル花をつくつた後での測定値である。先ず、中間温度領域にあらわれる $\tan \delta$ の peak に注目しよう。図にみられるようにこの peak は熱線照射によつてほとんど影響されない。ところが低温側の -140°C 附近にあらわれる peak は熱線照射のあとでは、照射前に比べて低くなつた。また、高温側の結晶粒界に起源をもつ $\tan \delta$ は、熱線照射後は照射前に比べて著しく増加したのである。

曲線(3)、(4)は単結晶氷について同じような実験を行つた結果である。曲線(3)は熱線照

射前，曲線(4)は熱線照射後の変化である。両者はほとんど完全に一致しており単結晶氷の内部摩擦は内部に人工的に入れた歪やチンダル像によつて全く影響を受けない。

この2つの実験から次のことがいえる。すなわち，熱線照射によつて結晶粒界に起源をもつ内部摩擦は著しく増加する。これは熱線照射による融解のため結晶粒界が著しく破壊され実質的に粒界面積が増加したためである。しかし，中間温度領域にあらわれる振動数に依存する $\tan \delta$ の peak は，多結晶，単結晶共に変化をうけない。したがつてこの内部摩擦の原因となつている機構は，チンダル像や内部のひび割れのような巨視的構造とは関係がなく，氷本来の物性に起因するものと考えられる。多結晶氷の低温側にあらわれる peak が熱線照射によつて約半分に減少したのは原因は明確でないが，チンダル花やひび割れの発生によつてこの内部摩擦が減少する機構は考えにくい。むしろ熱線照射によつて試料は一たん 0°C に高められるので焼鈍効果とみなす方がより probable であるように思われる。しかし結論は将来の研究に待たねばならぬ。

IV. 活性化エネルギー

氷の内部摩擦は $0^{\circ}\text{C} \sim -180^{\circ}\text{C}$ の範囲において3つの異なつた原因によつてそれぞれ特徴ある変化を示すことを知つた。すなわち，多結晶氷では，結晶粒界に起因するもの，振動数の函数として peak のあらわれる温度が高温側に移動する性質をもつ(いわゆるボルドニー型)内部摩擦， $-140^{\circ}\text{C} \sim 145^{\circ}\text{C}$ 附近の低温にあらわれる振動数によつて peak の移動がおこらない内部摩擦の3つがある。単結晶氷の内部摩擦はボルドニー型のものだけで結晶粒界に起因するもの，及び低温側の peak 共にあらわれない。本節ではこれらの内部摩擦の示す温度特性から求められる活性化エネルギーについてのべる。

第10図は，第4図の多結晶氷について $0^{\circ}\text{C} \sim -35^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における $\tan \delta$ の値を，縦軸は対数目盛であらわし横軸に絶対温度の逆数をとつてプロットしたものである。曲線につけた番号は夫々第4図の曲線のそれに対応する。振動数の低い曲線(1)に注目すると $-0^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ の範囲では測点はよく一直線上に配列して

$$\tan \delta = \tan \delta_0 \exp \frac{-E_1}{RT} \quad (3)$$

という関係を満足している。ここに E_1 は活性化エネルギー， R は気体常数， T は絶対温度， $\tan \delta_0$ は常数である。しかし，温度が -25°C 以下になると測点は直線から外れて曲つてしまう。これは，温度が低くなるとボルドニー型の内部摩擦が重畳してくるからである。このような重畳の効果にもとづく直線からの deviation は振動数が高くなると共に曲線(2)→(4)に示すように高い温度にあらわれてくる。それ故，純粋に結晶粒界に起因する内部摩擦のみを考える場合にはあまり低温度まで測点を拡げてはならない。第10図の曲線群の直線部分の傾斜から結晶粒界に起源をもつ内部摩擦の活性化エネルギー E_1 を求めてみると大体 $17 \sim 20 \text{ Kcal/mol}$ の程度であることがわかる。

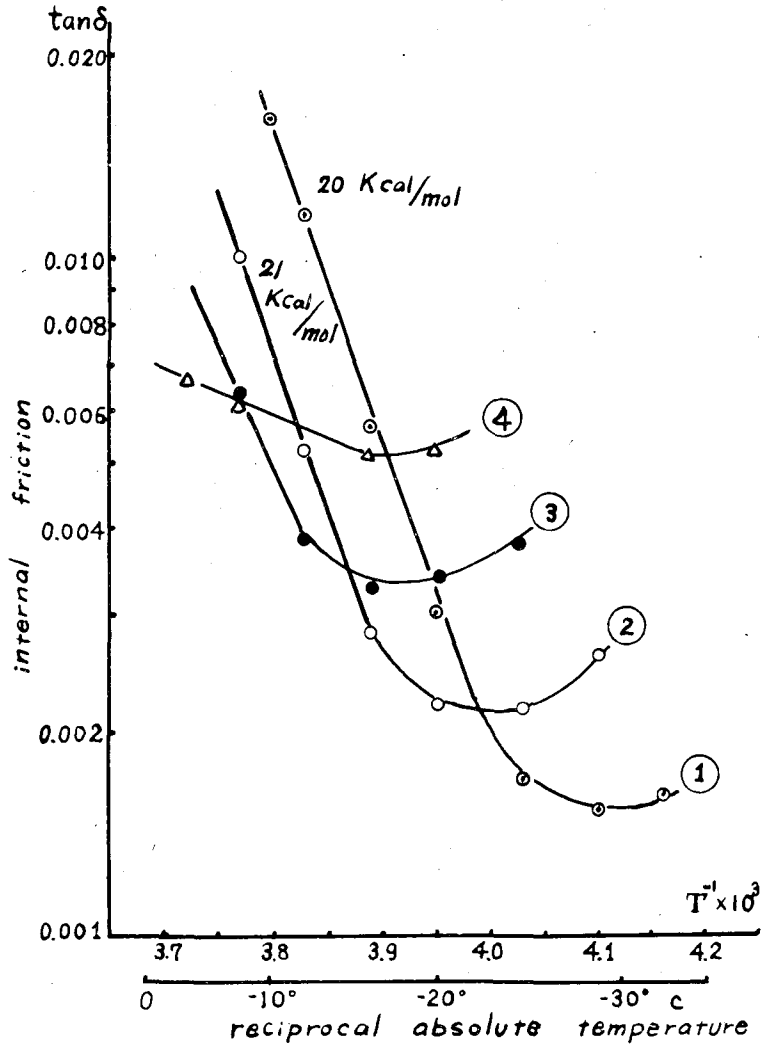


Fig. 10. Relation between $\log(\tan \delta)$ and reciprocal absolute temperature.

次に中間温度領域にあらわれる内部摩擦の peak について考えよう。第 4 図は、振動数をパラメーターとしたときの $\tan \delta$ の温度特性を示したものである。このように内部摩擦がある温度を中心としてそれよりも高温側でも低温側でも急に減少して一つのするどい極値を示すということは、その機構は明らかでないが外部応力に対応する歪が高温側では外部応力の時間的変化に十分追従しておくれを生じないし、逆に十分低い温度では外部応力変化に追従できなくなり、丁度 $\tan \delta$ の極大のあらわれる温度で両者の位相差が最大になるような機構である。このような現象は、あたかも氷に一定周波数の交流電場をかけたとき、氷の内部で双極子が電

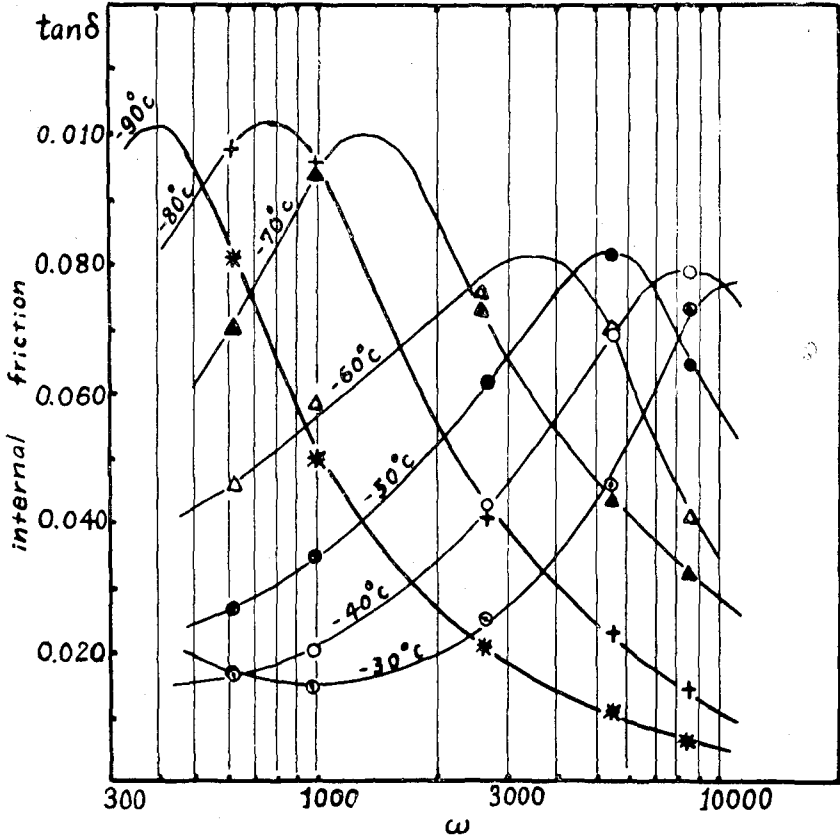


Fig. 11. Frequency dependence of internal friction of ice. ω in angular frequency.

場の方向に配向するのにおくれを生じ誘電損失を生ずると形式的に似ている。

第11図は、第4図を温度をパラメーターにして $\tan \delta$ と振動数との関係にかき改めたもので横軸は角振動数 $= 2\pi f$ を対数目盛で示してある。 $\tan \delta$ は $\log \omega$ に対しほぼ対称な山形の

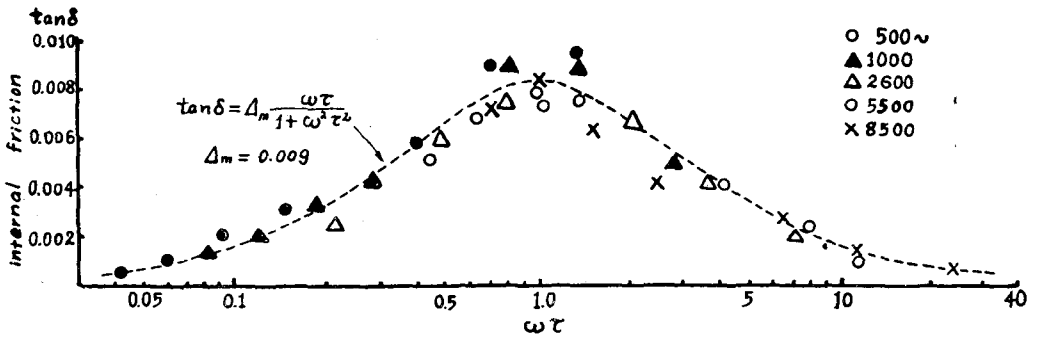


Fig. 12. Relation between $\tan \delta$ and $\omega\tau$.

曲線群であらわされる。この $\tan \delta$ の極大を与える角振動数を ω_{\max} とすると

$$\tau = \frac{1}{\omega_{\max}} \quad (4)$$

が緩和時間である。

第 12 図は $\omega\tau$ を対数目盛で横軸にとつて $\tan \delta$ を表示したもので測点は大体よく

$$\tan \delta = A_m \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$A_m = 0.009$$

というよく知られた緩和曲線のまわりに分布している。

第 13 図は、実測されたボルドニー型の内部摩擦の peak を与える角振動数の逆数から計算された緩和時間 τ を対数目盛で縦軸に、peak のあらわれる温度を絶対温度の逆数で表わして横軸にとつてプロットしたものである。直線 (a) は氷河水、(b) は市販の多結晶氷、(c) 及び (d) は単結晶氷である。いずれも τ と T^{-1} とは直線関係を示している

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_2}{RT}$$

という関係を満足している。ここに E_2 はボルドニー型の内部摩擦を生ずる機構の活性化エネルギー、 τ_0 は常数である。 E_2 はこれら直線の傾斜から求められるが各直線はそれぞれ平行しているので E_2 は大体等しく約 6 Kcal/mol となる。

ところでこの値を他の研究者達の値と比べてみると次のようになる。すなわち、(e) は、Kneser⁹⁾ 達が氷の単結晶の丸棒を振り振動させて得たときの緩和時間と温度との関係を示すものでこの場合は活性化エネルギーは 8.45 Kcal/mol となつている。但し測定温度範囲は 0°C ~ -25°C である。また、(f) は、Humbel et al⁹⁾、及び Auty, Cole¹⁰⁾ 等による氷の誘電損失の peak より求めた緩和時間の測定値を T^{-1} に対しプロットしたものである。この直線の傾斜から計算される誘電的緩和現象の活性化エネルギーは 13.25 Kcal/mol であつて、われわれの測定した機械的緩和現象の活性化エネルギーのほぼ 2 倍になつている。誘電緩和現象は、氷分子の双極子の廻転によつてひきおこされるといわれている。われわれが観測した -30°C ~ -90°C の範囲での機械的緩和現象は如何なる機構によるかということは活性化エネルギーの比較だけからは断定的なことはいえないが、6 Kcal/mol という値は、ほぼ蒸発に要する活性化エネルギーの半分であり、氷分子の bond を 1 個きるに要するエネルギーに等しいという点は注目されてよいであろう。

次に、市販の多結晶氷にのみ観測される -140°C ~ -145°C 附近にあらわれる内部摩擦の活性化エネルギーについてふれなければならないが、この内部摩擦の peak は振動数の増大と共に減少するが、peak のあらわれる温度は測定誤差の範囲で変化がない。形式的に言えば活性化エネルギーは無限大であることを意味する。このような peak は、実験室でゆつくりと成

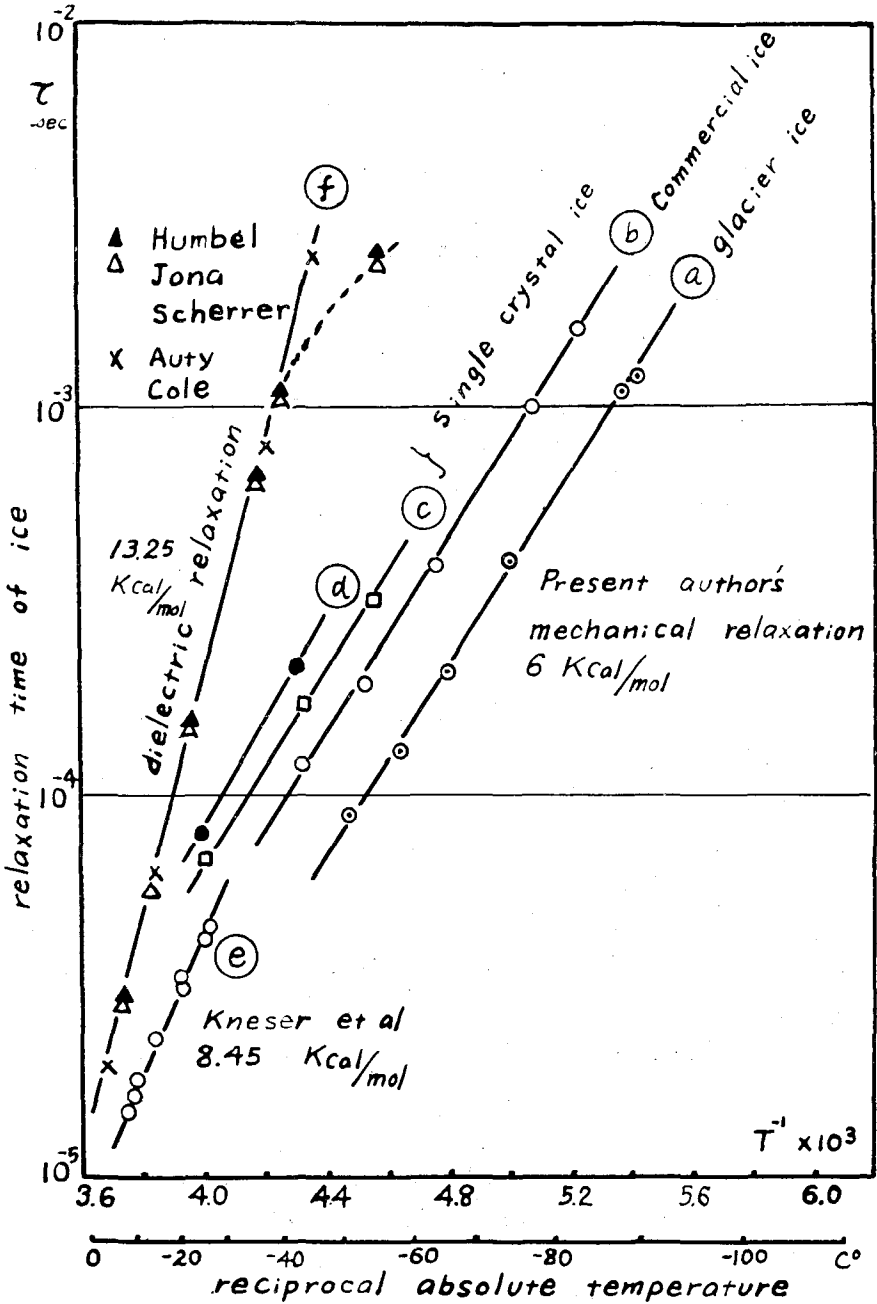


Fig. 13. Relation between relaxation time of ice and reciprocal absolute temperature.

長させた単結晶には現われないか、または小さいが、氷河水のように、長年月の間にわたつて巨大な圧力下でシタリングによつてできた氷には全く観測されないのである。

V. 結 語

多結晶及び単結晶の水の内部摩擦を $0^{\circ}\text{C}\sim-180^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にわたつて測定した結果、多結晶では、先ず結晶粒界に起因する $\tan \delta$ が $0^{\circ}\text{C}\sim-30^{\circ}\text{C}$ の範囲で急激な減少を示す。これは -30°C 以下に温度を下げるとほとんど消失し、次いで $-30^{\circ}\text{C}\sim-90^{\circ}\text{C}$ の範囲で振動数に依存するボルドニー型内部摩擦があらわれる。更に温度を下げるとこの内部摩擦は消失し、 $-140^{\circ}\text{C}\sim-145^{\circ}\text{C}$ 附近で再び内部摩擦に peak があらわれる。この peak のあらわれる温度は振動数に依存しない。そして、単結晶、氷河水には観測されない。われわれは内部摩擦の測定を行つた氷の試料をとかして水にし、室温でその電気抵抗を測定してみた。再蒸溜水の比抵抗を $1.3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ とすると多結晶の水でも単結晶の水でもとけた水の比抵抗はほぼ同じ値で、再蒸溜水のその $8\sim 10$ 倍という値を示した。換言すれば、単結晶水でも多結晶水でも含有不純物の量はほとんど変わりなく再蒸溜水のほぼ $8\sim 10$ 倍の量を含んでいたことになる。なお、氷河水の $\tan \delta$ の温度特性は市販の多結晶水のそれとかなり異なつていて、うえにのべた実験結果と対照させると甚だ興味深いものであるがそれらについては何れ他の機会に発表されるであらう。

この研究をすすめるに当つて多くの御援助をいただいた堀健夫教授、北大理学部中谷宇吉郎教授に感謝の意をあらわす。またこの実験に使用した氷の単結晶は、当研究所の若浜五郎氏から提供されたものである。同氏の好意により重要な結果の得られたことを記し感謝の心としたい。なお、筆者等は、この研究に関して有益な討論をしていただいた低温研究所積雪研究グループならびに北大結晶塑性同好会の方々にも厚く謝意をあらわす次第である。

文 献

- 1) 山地健次, 黒岩大助 1956 $0^{\circ}\text{C}\sim-100^{\circ}\text{C}$ の範囲における氷の粘弾性 I. 低温科学, 物理篇, **15**, 171.
- 2) 黒岩大助, 山地健次 1956 振動法による積雪の粘弾性の研究 II. 低温科学, 物理篇, **15**, 43.
- 3) 黒岩大助, 山地健次 1958 多結晶及び単結晶の水の内部摩擦. 金属物理, **4**, 254.
- 4) 橋口隆吉, 井形直弘 1955 内部摩擦測定実験法. 金属物理, **2**, 116.
- 5) Keiji Higuchi 1957 A new method for recording the grain-structure of ice. J. Glaciology, **3**, 131.
- 6) 若浜五郎 1958 氷の曲げ試験. 低温科学, 物理篇, **17**, 87.
- 7) 中谷宇吉郎 1956 氷単結晶の物理. 科学, **26**, 272.
- 8) H. O. Kneser et al 1955 Mechanische Relaxation von Einkristallinem Eis. Naturwiss. **15**, 437.
- 9) F. Humbel et al 1953 Dielektrizitätskonstante des Eises. Helv. Phys. Acta, **26**, 17.
- 10) R. P. Auty and H. Cole 1952 Dielectric properties of ice and solid D_2O . J. Chem. phys., **20**, 1309.

Résumé

The internal friction of poly-and single-crystal ice was measured by flexure vibration method in the temperature range $0^{\circ}\text{C}\sim-180^{\circ}\text{C}$. For cooling the specimen, use was made of a cold box which could be refrigerated by means of liquid nitrogen or oxygen. Experimental apparatus is shown in Fig. 1.

In the case of polycrystalline ice, the internal friction, here designated by $\tan \delta$, revealed three characteristic variations within the above-mentioned temperature range (see Fig. 4). Within the range $0^{\circ}\sim-30^{\circ}\text{C}$ $\tan \delta$ was found to decrease exponentially, and, as the temperature was further lowered, there appeared two peaks of $\tan \delta$. The position of maximum of $\tan \delta$ which appeared in the intermediate temperature range proved to depend on the vibration frequency in such a way that it shifted towards higher temperature side as the frequency was increased, while the position of the other peak located in the vicinity of -145°C was independent of the frequency. In contrast to polycrystalline ice, single-crystal ice did not show anything like exponential decrease in $\tan \delta$ in the range $0^{\circ}\sim-30^{\circ}\text{C}$, but a peak of $\tan \delta$ which shifted with increasing frequency towards higher temperature side (see Figs. 5, 6).

We also made some experiments to investigate whether $\tan \delta$ of ice is affected or not by internal strain produced after irradiation with heat rays. It was found that the peak of $\tan \delta$ which appeared in the intermediate temperature range, in either case of poly-and single-crystal ice, was not influenced by the internal strain due to Tyndall's figures, minute cracks, or the like resulting from irradiation. (see Figs. 7, 8). $\tan \delta$ of polycrystalline ice within $0^{\circ}\text{C}\sim-30^{\circ}\text{C}$, on the contrary, was considerably affected by heat radiation (see Fig.9). Two kinds of activation energies were calculated, one from the curve of $\log \tan \delta$ versus reciprocal absolute temperature and the other from the shift of $\tan \delta$ observed in the intermediate temperature range (see from Fig. 10 to Fig. 13). The former value came out to be about $16\sim 20$ Kcal/mol, and the latter 6 Kcal/mol.