



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	積雪の Ice-Bonding にともなう弾性率、内部摩擦の変化、ならびに氷の焼結機構に関する研究
Author(s)	黒岩, 大助; KUROIWA, Daisuke
Citation	低温科学. 物理篇, 19, 1-36
Issue Date	1960-12-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17966
Type	departmental bulletin paper
File Information	19_p1-36.pdf



積雪の Ice-Bonding にともなう弾性率、内部摩擦の変化 ならびに氷の焼結機構に関する研究*

黒 岩 大 助

(低温科学研究所 純正物理学部門)

(昭和 35 年 7 月受理)

序

積雪の力学的性質は積雪を構成している氷粒自身の物性によるのは勿論であるが、積雪を粉体の“compact”と考えるとその力学的性質は主として氷粒と氷粒とのつながりかた、すなわち ice bond によつてきまる。空からふつてきた雪の結晶が地面に積つてから時間とともにどのように変形してゆくかを知ることは、積雪を研究するうえにもつとも基本になることである。雪の結晶は氷点下でもとけることなしに変形し、丸い氷の粒となつて互につながりあつてゆく。積雪粒子の変態は、わが国では古くから齋藤練一¹⁾、小島賢治²⁾らによつて詳細な研究がなされてきた。天然の積雪層の内部には常に温度勾配があり、積雪粒子は昇華と凝結のプロセスによつて変形しつつあることはうたがいない。また、天然にはこの過程が支配的でありうるであろう。しかし、氷飽和の環境でも雪の結晶は変形するし氷の粒と粒との接触部はすぐ太くなつて、粒と粒とはかたく結合されてゆくことが知られている。雪の結晶や積雪粒子は、一般にふくざつな形をしており、表面には凸凹があつて場所によつて曲率がちがっている。熱力学の示すところによると、曲率の大きい場所は蒸気圧が高く曲率の小さい場所は低い。それ故、雪の結晶や氷粒のとがつた場所は一たん蒸発し、曲率の小さい場所や凹んだ所に凝結してゆくことになる。しかし、積雪粒子の変形や氷粒と氷粒との ice-bonding をこのような曲率の差にもとづく水蒸気の移動だけで説明するのは困難であることを吉田教授³⁾の精密な計算が示している。また、氷粒の附着結合の現象を Faraday が試みたように復氷現象として説明することも、接触点の圧力による融点降下として説明することも、ともに困難であるように思われる。固体粒子がその融点以下の温度で融解することなしに互いに附着結合してゆく現象は何も氷に特有なことではない。金属学や窯業の分野ではこの現象は焼結 (sintering) の現象として古くから知られていた。大ていの金属の粉末は、絶対温度であらわした融点のほぼ 3/4 以上の温度に長く放置すると焼結して互いに結合し一つのかたまりになつてゆく。この事実を利用

* 北海道大学低温科学研究所業績 第 567 号

* この論文の一部は、昭和 34 年日本気象学会秋季大会、日本雪氷学会で発表された。

して、高融点の金属や陶土の粉末をかため、融点より低い温度で焼結させて任意の形に成形してゆくのである。われわれがふだん経験する冬の気温の $-5^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ という温度は、絶対温度であらわすと $268^{\circ}\text{K}\sim 263^{\circ}\text{K}$ で氷の融点 273°K に近い。このような温度にある氷は、金属にたとえていえば、きわめて高温の“熱い状態”にあるといえよう。それで積雪内部の氷粒同志の ice-bonding の現象を焼結という立場から研究してみるのも意味のあることである。

積雪粒子の変態が焼結で行なわれているとして、その焼結過程を調べるには、積雪内部で氷の粒と粒とが時間と共にどのようにつながってゆくかを直接観察する必要がある。積雪内部の粒子の立体的な結合状態を調べる目的で、積雪粒子の空間的配列を自然のままに固定し、その断面を写真にとろうとする試みは、古くから Beder, ごく最近になつて Fucks, 小島, 清水らによつていろいろな考案がなされてきた。これらの方法には何れも一長一短があるが、木下若浜⁹⁾によつて発展せしめられたアニリン固定法は、きわめて簡便でかつ ice-bonding の観察には工合のよいすぐれた方法である。筆者は、この方法を応用し、積雪粒子の ice-bonding にともなつて積雪の弾性率と内部摩擦がどのように変わつてゆくかを調べ、かつ氷粒の焼結がどのような機構にもとづいておこつてゐるかを明らかにするための基礎的研究をおこなつた。したがつて、この論文は2つの部分に分かれている。第1部では、ある特定の条件のもとで焼結させた積雪粒子の弾性率及び内部摩擦の変化を、ice-bonding の断面観測と関連させてのべる。第2部では、特別な方法でほぼ完全な氷の球をつくりそれを接触させてその接触部の成長過程を、温度、時間、含有不純物、焼結の環境などを変えながら追求し、焼結機構を考察する。内容は次の通りである。

- 第1部 積雪粒子の焼結にともなう弾性率ならびに内部摩擦の変化
 - I. 弾性率、内部摩擦の測定法と焼結過程の観察法
 - II. 測定結果
 - III. 積雪の焼結過程、アニリン法による ice-bonding の観測
 - IV. 積雪粒子の焼結機構
- 第2部 氷粒の焼結機構に関する研究
 - I. 氷粒の附着
 - II. 固体粒子の焼結と Kingery の実験
 - III. 実験方法
 - IV. 実験結果
 - (i) 氷飽和の空気中での焼結 (ii) ケロシン環境中での焼結
 - (iii) 焼結速度の寸法効果 (iv) 含有不純物と ice-bonding
 - V. 氷球の平らな氷の面への焼結と断面観測による ice-bond の微細構造
 - VI. 結言
 - 文献
 - 図版説明

第1部 積雪粒子の焼結にもなう弾性率ならびに内部摩擦の変化

I. 弾性率, 内部摩擦の測定法と焼結過程の観察法

この研究の目的は, 積雪粒子の ice-bonding につれて積雪の弾性率や内部摩擦がどのように変わつてゆくかを調べようとするものである。すでに氷粒同志がよく結合しあつた古い雪を試料にすると, その時間的変化をくわしく解析することができない。それで次のようなモデル実験を行なつた。

まず, Fig. 1 に示すように天然のしまり雪の2個のブロックを互にすり合せて氷粒をバラバラにはぐす。粉末になつた雪を, 15 cm×35 cm×4 cm の木枠に均一につめて押しかためる。こうすると, 氷粒と氷粒との結合がたち切られた人工の積雪ができあがる。この compact の平均の密度は 0.51 であつた。雪の compact をくずさぬように外枠を注意して外し, これを断面が 4 cm×1.5 cm, 長さ 30 cm の矩形の棒数本に切断する。この雪の棒は, ポリエチレンの袋に入れ2本を1組にしてそれぞれ特定の温度で焼結させる。2本1組のうち, 1本は一定時間が経過するごとにきめられた実験条件のもとで弾性率と内部摩擦とを測定し, 終わればポリ

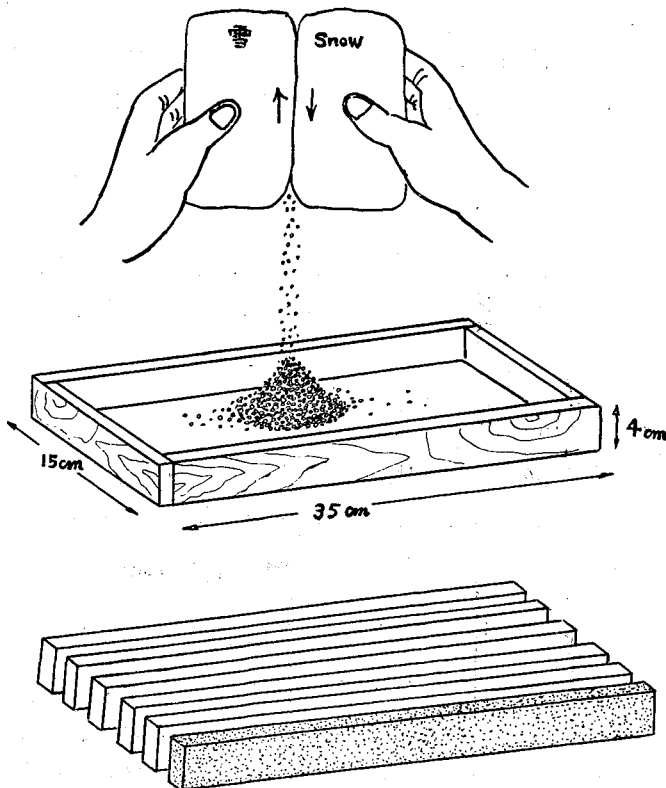


Fig. 1. A method of making snow specimens for sintering test.

エチレンの袋に入れてもとの焼結温度にかえしておく。他の1本は、弾性率と内部摩擦とを測定した同じ時刻に、1方の端から2.5 cm~3 cm幅の小さなブロックを切りとり、冷却したアニリン液に浸して固定する。残りは再びポリエチレンの袋につめてもとの焼結温度にかえす。アニリンで固定した試料は直に薄片にして顕微鏡写真をとって ice-bonding を観測する。

焼結の度合は、弾性率を測っている雪の試料それ自身について ice-bonding を時間と共に観測してゆくことがのぞましい。しかし、アニリン固定法で ice-bond を観測するためには、試料にアニリンを浸透させて凝固し、薄片にしなければならないのでそのような方法はとれない。それで弾性率測定用の試料と同じ寸法の雪の棒を同時に焼結させ、この雪の焼結過程で代用させることにした。アニリン固定法で積雪断面の薄片をつくる方法は文献3)にくわしくのべられているが、簡単に説明すると次のようである。焼結させた雪の棒から切りとつた小さな試料を約 -10°C に冷却したアニリン液に浸す。液が粒子の空間を完全にうめてから温度を約 -20°C に下げるとアニリンが固化する。これをスライドガラスにはりつけカンナで厚さが約 0.3 mm ぐらいの薄片に削る。こうすると積雪を構成している氷粒の空間的配列を乱すことなく任意の断面が観察できる。薄片の温度を再び -10°C にあげるとアニリンは液化し、透明になるので粒子の結合部がみえてくる。このような方法で積雪の断面のなるべく広い範囲の顕微鏡写真をとって、各粒子の結合部(くびれの部分)の大きさを測定して、300~500対の粒子について分布曲線を求めた。以下積雪粒子の ice-bond の大きさが $\times \mu$ に成長したというふうな表現をした場合、その大きさは、分布曲線において最大頻度をもつ大きさという統計的な意味の大きさである。このような ice-bond の統計的な計測は大変厄介で多くの労力を必要とするが、一定時間後の焼結の度合を量的に表現するためには、上述のような試料を用いるかぎりさけることのできない手段である。

積雪の弾性率と内部摩擦の測定は撓み振動法によつた⁹⁾。雪の棒を2本の糸で振動の節点で支え、両端に小さな鉄片をはりつけて、電磁的に振動させる。雪の棒の固有振動数 f を測ると、弾性率 E は

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

で求められる。ここに l は棒の長さ、 a は厚さ、 ρ は密度、 m は振動様式できまる定数である。内部摩擦は雪の棒の振動振幅の対数減衰率から求められるが、振動振幅が最初の $1/n$ に減少する時間 t を測定すると

$$\text{内部摩擦} = \tan \delta = \frac{\ln n}{\pi \cdot f \cdot t} \quad (2)$$

で与えられる。振幅の減衰時間はオシログラフでも測定できるが、われわれは、振幅が $1/n$ に減衰するまでにくり返えされる減衰振動の波の数をデカトロン計数管で直接よみとる方法をとつた。この数を N とすれば $N=f \cdot t$ であるから $\tan \delta = \text{定数}/N$ となり簡単に求めることができる。(この方法の詳細は別に発表する。)

II. 測定結果

Fig. 1 の方法で crush した雪の粉末を押しかためてつくった人工積雪を長さ 29.7 cm, 幅 3 cm, 厚さ 1.2 cm の棒状に切りだし, それぞれ -3°C , -12°C , -35°C の 3 つの温度で焼結

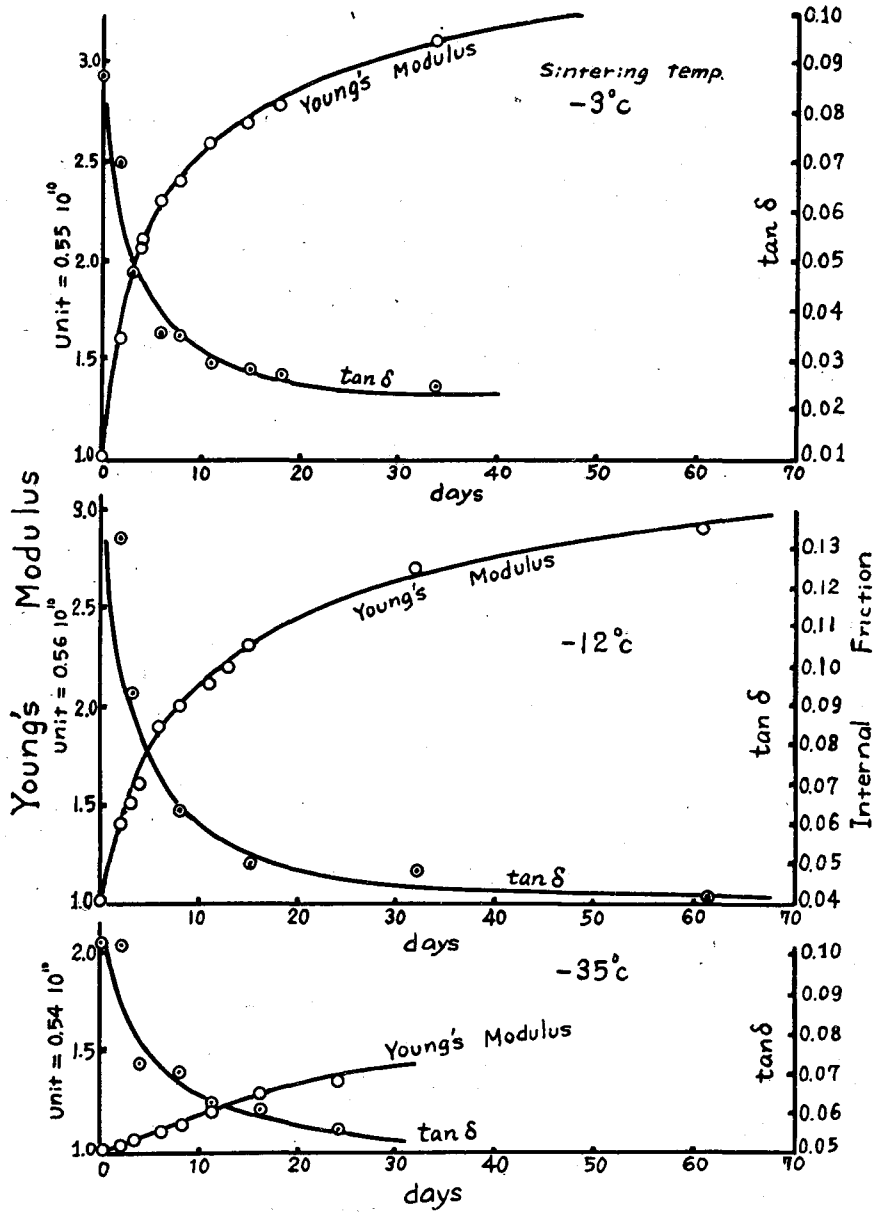


Fig. 2. Increase of Young's modulus and decrease of internal friction of snow specimens with the lapse of sintering days.

させる。Fig. 2 に焼結日数とともに弾性率と内部摩擦とがどのように変わつてゆくかを示す。ここに示された弾性率と内部摩擦とは、次のような条件で測定された。人工積雪は平均密度が 0.51 ぐらいにかたくつまっているが最初のうちは各粒子の結合はきわめて弱い。このような雪の棒は振動させても damping が大きくて、とくに温度が高いと、弾性率と内部摩擦の測定が困難になる。それで Fig. 2 に示した E と $\tan \delta$ の値は、どの試料もすべて一たん -20°C に冷却して測定した値である： -30°C 、 -12°C 、 -35°C の焼結温度にそれぞれ保存してある雪の試料を、 E と $\tan \delta$ とを測定するときだけ、予め -20°C に保たれた恒温箱のなかの測定器のうえにおき約 20 分たつてから測定するのである。測定が終わればポリエチレンの袋に入れてそれぞれもとの焼結温度にかえておく。弾性率と内部摩擦を測るときだけ試料に温度変化を与えることになるが、1 回の測定に要する時間は、十数日から 2 カ月にわたる長い焼結期間にくらべると問題にならないからあまり大きな影響はないであろう。このようにして異なる温度で焼結させた積雪の力学的性質の変化を -20°C における値に統一して比較することができる。Fig. 2 は、横軸に焼結についやした日数を取り、縦軸に弾性率がつめた最初の日の値の何倍になつてゆくかを示し、これと同時に内部摩擦が如何に小さくなつてゆくかを示してある。図からあきらかなように、高い温度で焼結させた試料ほど弾性率の増加の割合が大きい。すなわち、焼結温度が -3°C の試料では最初の日の弾性率は $E=0.55 \cdot 10^{10}$ dyne/cm² であつたものが 9 日たつと 2.5 倍にふえた。ところが、焼結温度が -12°C の場合は、弾性率が最初の値の 2.5 倍にふえるのに約 20 数日を必要とする。 -35°C に保存した試料では約 1 カ月たつても E は 1.5 倍にさえならないのである。 $\tan \delta$ は日数が経過すると共にどんどん小さくなつてゆく。すなわち、最初の日は damping が大きいので雪の棒を振動させてもすぐ止まつていたものが、だんだん振動が減衰する時間がのびてゆくのである。この事實は、とりもおさず、焼結温度が高いほど氷の粒との間の ice-bond の発達が大いことを示している。試料は E と $\tan \delta$ の測定するときだけ外気にふれるだけで、あとはポリエチレンの袋に封入してあるから蒸発はほとんどない。1 カ月ぐらいたつと、雪の棒のかどが多少丸味をおびて全体として寸法が僅かにちぢむがそのための密度増加はほとんど測定にはかからない程度のものである。このように密度が変らなくても時間がたつとともに弾性率が増え、だんだん固くなつてゆくという事實は少しも日常の経験と反しない。つぎに、この試料の焼結にともなう ice-bonding の変化を断面観測によつて示そう。

III. 積雪の焼結過程、アニリン法による ice-bonding の観測

Fig. 3 は、しまり雪のブロックを crush しているとき、ばらばらにほぐれて落ちてくる氷粒の粉末をスライドグラスで受けて顕微鏡で写真をとつたものである。無理に機械的にばらされた粒であるから、粒子は破断面をもっており、するどい角や突起が多い。このような粒子を Fig. 1 の木枠につめ押しかためて密度がほぼ 0.51 の人工積雪をつつたのである。つめた直後の雪の試料の小さいブロックを、直ちに、冷したアニリン液に浸して固定し、厚さが 0.22 mm 位

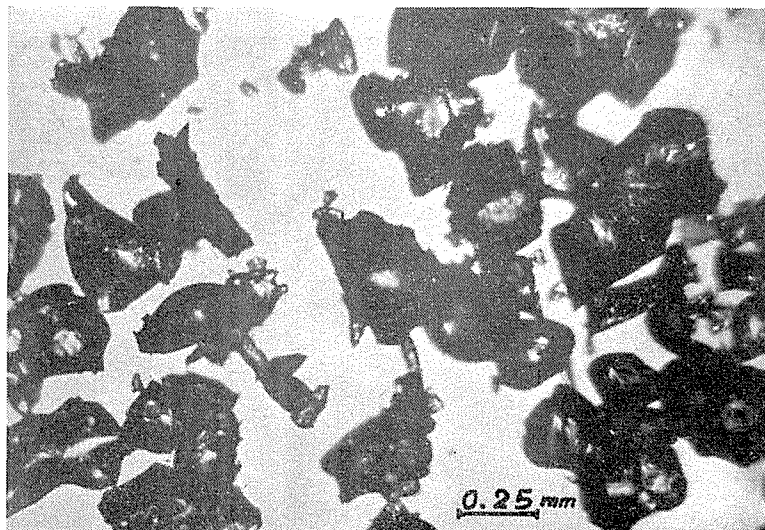


Fig. 3. Photomicrograph of ice particles made of by crushing snow blocks.

の薄片にして, その初期の ice-bonding の様子を顕微鏡写真にとつたのが Fig. 4 (A) である。すりつぶした雪の compact は -15°C の低温室でつくられたが, 押しかためられてからあまり時間がたっていないにもかかわらず, 粒子と粒子の間にはもう小さな ice-bond が形成されている点に注目せよ。(B) は (A) のうえにうすい複写紙をあてて各粒子の形をうつしとり, ice-bond と思われる結合箇所には黒い太い線をかき入れたものである。ice-bond と判定したところは両側がくびれた氷の実質部でつながっている部分である。点線でつらねた部分は写真の上では一見接触しているように見えるが, よく注意してみるとその部分は 2 つの粒子が上下に重なっているだけで, ice-bond は形成されていない。Fig. 2 で説明したように, すりつぶした雪をつめた直後の人工積雪の弾性率は 0.55×10^{10} dyne/cm² であつたが, そのような積雪の弾性率は主としてこのよな小さな ice-bond の network によるものであるということができよう。

次に, この試料を -3°C の焼結温度で 6 日間放置したあとの ice-bonding の変化を Fig. 5 に示す。すでに最初のとがつか角がとれて, まるみを帯びた各粒子が太い ice-bond でつながりあつている。つめた直後の小さく破断した氷の破片などは全くみられない。このときの弾性率は最初の値の約 2.3 倍に増加したのである。Fig. 5 の (B) は (A) の写真に複写紙をあてて ice-bond と思われるくびれの箇所に太線を書入れたものである。このように ice-bond が十分発達してくびれの大きさがもとの粒子の大きさと区別できないくらいになると, ice-bond の判定が若干困難になつてくる。Fig. 6 は, Fig. 5 (B) 図の点線でかこまれた W·X·Y·Z の部分を大きく拡大してみせた写真である。この写真のなかで a, b, c, d, e などの ice-bond は両方の粒子からの質量移動によつて生じた境界をもつており, 焼結の結果成長した ice-bond であることに疑はない。ところが, f と印した境界は, 焼結の結果できたものか, もともと氷粒のなか

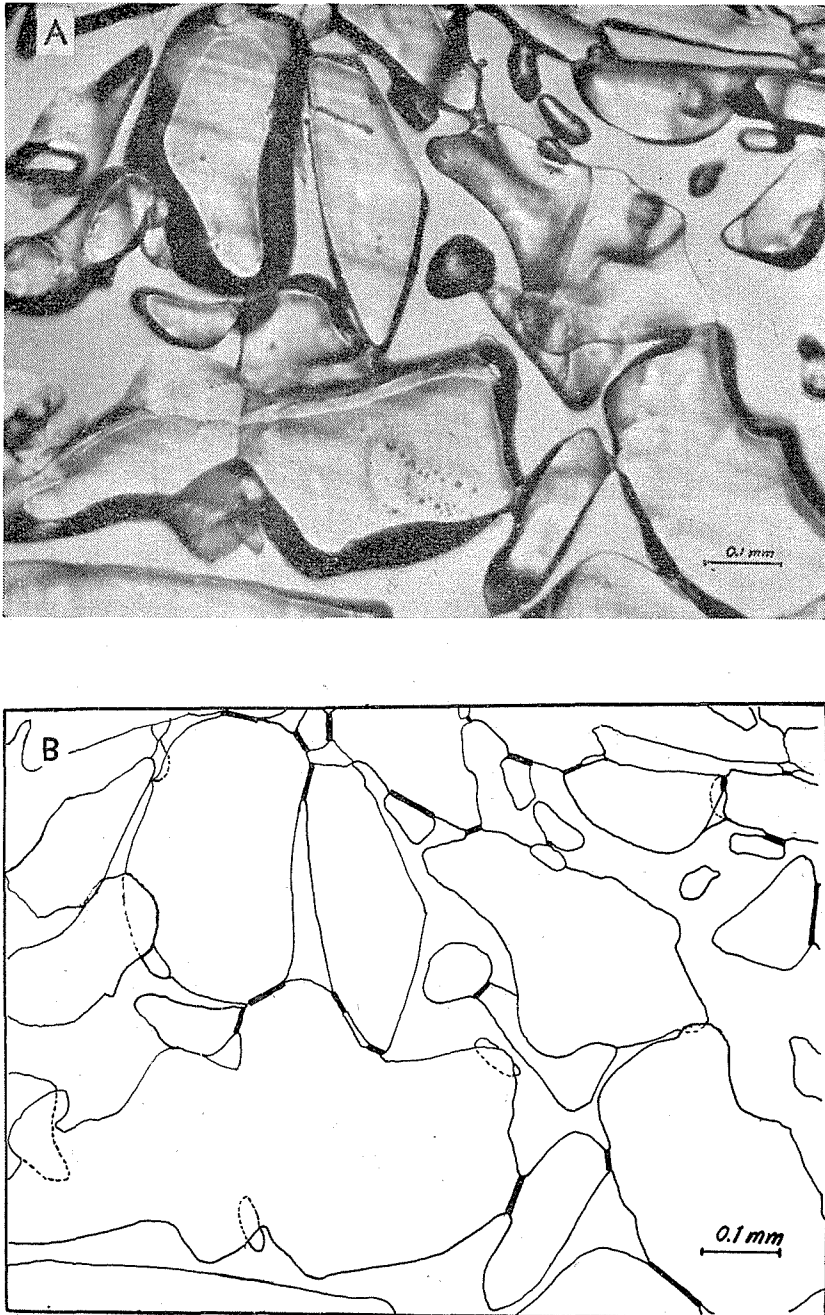


Fig. 4. (A) Thin section of snow specimen immediately after stuffing.
(B) The ice bonds of the same specimen drawn by tracing.

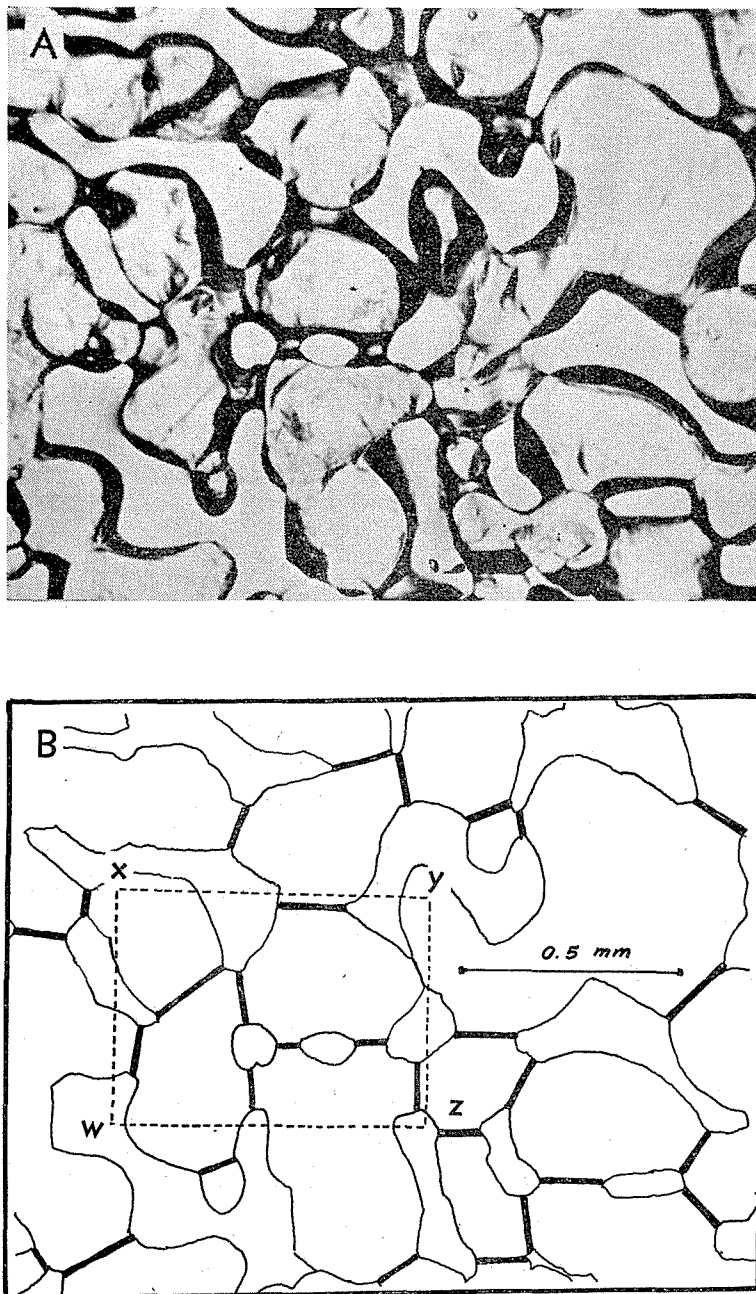


Fig. 5. (A) Thin section of snow specimen sintered at -3.0°C for 6 days.
(B) The network of ice-bond of the same specimen.

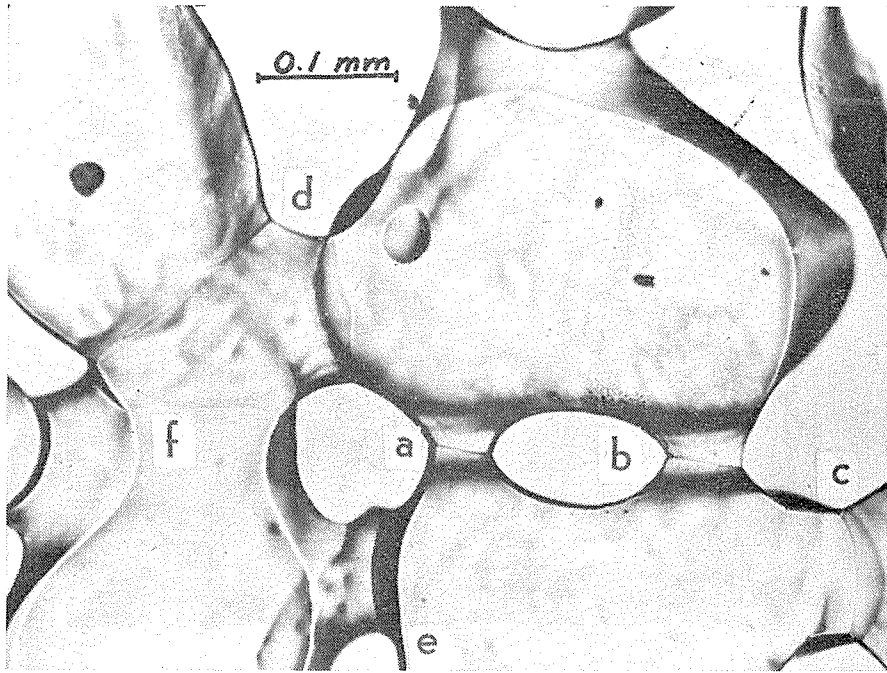


Fig. 6. Enlarged photomicrograph of the portion W·X·Y·Z enclosed by dotted line in Fig. 5.

あつたものかの区別がつけにくい。しかし、積雪粒子は単結晶のものが圧倒的に多いから、積雪断面をなるべく広く観測して数百個の ice-bond について統計的に計測することにすれば、このような判定の不確実さからくる誤差は少なくなつてゆくであろう。

次に、 -3.0°C で焼結させた雪の試料の ice-bond の分布曲線のモードが時間の経過とともにどのように変化してゆくかを示そう。Fig. 7 の (A) は粉末にした雪をつめた直後の ice-bond の分布曲線である。測定した ice-bond の大きさを 20μ 毎に横軸上に区切り、縦軸に、それぞれの区分にふり分けられた ice-bond の数を、観測した bond の総数で割つた頻度で表わしてある。

曲線 (A) はつめた直後の ice-bond の最大頻度の大きさが 20μ であることを示している。このとき測定された弾性率は Fig. 2 に示したように $0.55 \cdot 10^{10}$ dyne/cm²であつた。なお、(A) の分布曲線を画くために ice-bond の観測を行なつた薄片の面積は約 17.2 mm^2 、 1 cm^2 当りに換算した ice-bond の数は約 3300 になる。曲線、(B)~(F) に、焼結を開始してから 2 日、3 日、6 日、15 日、34 日後に同様な方法で観測された ice-bond の分布曲線が示されている。焼結日数の経過とともに最大頻度のモードの位置がだんだんと大きい方に移動してゆくのがみられる。

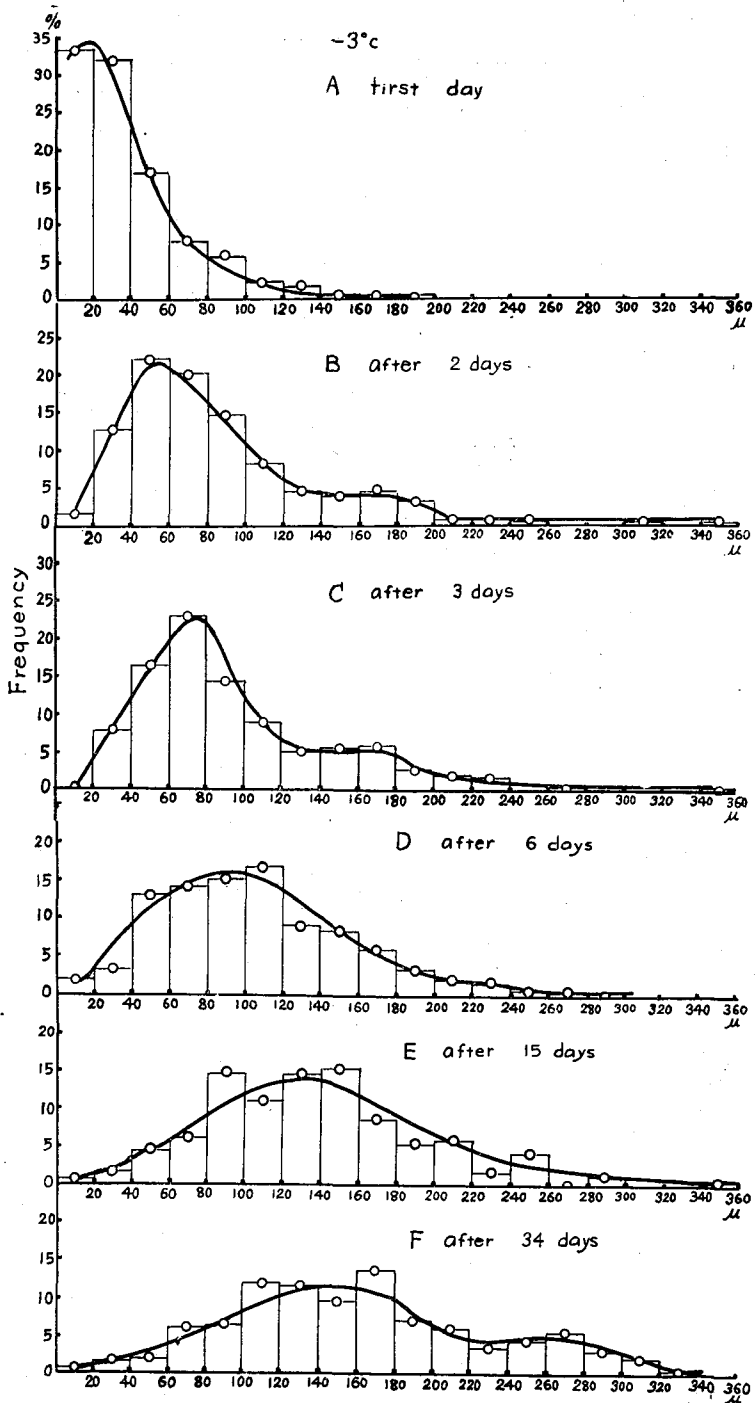


Fig. 7. The change of size distribution curves of ice bond with the lapse of sintering days. (at -3.0°C)

Table I. Numerical data for size distribution curves of ice bond sintered at -3°C .

Lapse of time	No. of observed ice bonds	Observed area of thin section (mm^2)	No. of ice bonds per cm^2	Mode
first day	593	17.2	3300	20 μ
after 2 days	413	17.9	2310	50 μ
" 3 days	352	17.9	1970	70 μ
" 4 days	353	22.4	1575	80 μ
" 6 days	311	22.4	1390	96 μ
" 15 days	343	34.0	1010	130 μ
" 34 days	245	24.0	1008	150 μ

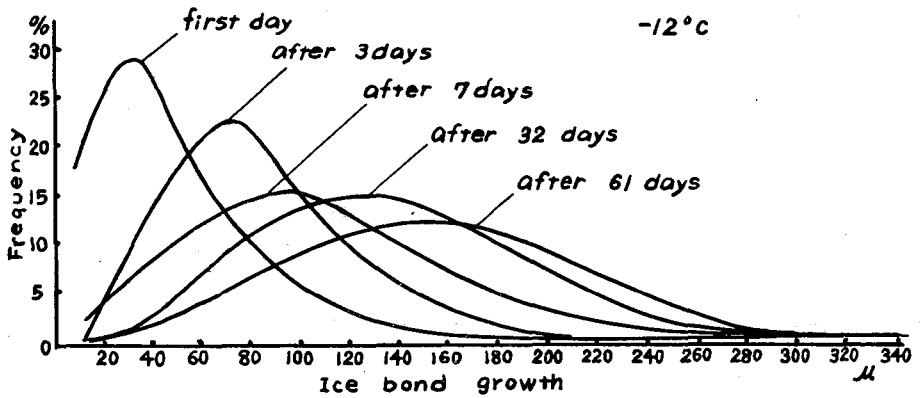


Fig. 8. The change of size distribution curves of ice bond with the lapse of sintering days. (at -12.0°C)

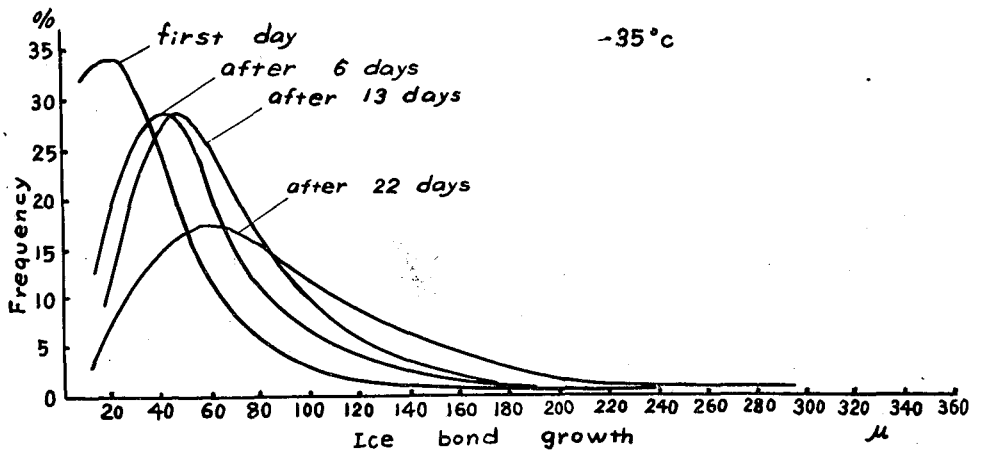


Fig. 9. The change of size distribution curves of ice bond with the lapse of sintering days. (at -35.0°C)

Table I にこの分布曲線をつくるために観測した薄片の面積, 計測した ice-bond の総数, 単位面積 (cm²) 当りに換算した bond の数, 分布曲線のモードの大きさなどが表示されている。これで見られるように焼結日数がふえるにしたがって単位面積当りの bond の数は急激にへつてゆく。最初の日には雪のすりつぶしでできた微細な氷の破片やするどい突起が多いので bond の数は当然大きく観測される。しかし, 1~2 日たつとこれら小粒子は大粒子にくわれて bond の数は急激に減少してゆくものと考えられる。

Fig. 8 及び Fig. 9 はうえと同じような方法でえられた焼結温度が -12°C, -35°C の場合の ice-bond の成長を焼結日数をパラメーターとして画いたものである。いずれも焼結日数がふえるにしたがって bond の大きさの分布曲線のモードの位置が大きき方にずれるがそのずれかたは温度が低いほど少ない。

Table II. Numerical data for size distribution curves of ice bond sintered at -12°C.

Lapse of time	No. of observed ice bonds	Observed area of thin section (mm ²)	No. of ice bonds per cm ²	Mode
first day	459	27.5	1670	30 μ
after 3 days	394	22.0	1790	70 μ
" 7 days	349	27.5	1270	90 μ
" 13 days	407	27.5	1480	105 μ
" 32 days	372	33.0	1127	130 μ
" 61 days	390	50.0	780	150 μ

Table III. Numerical data for size distribution curves of ice bond sintered at -35°C.

Lapse of time	No. of observed ice bonds	Observed area of thin section (mm ²)	No. of ice bonds per cm ²	Mode
first day	593	17.2	3300	20 μ
after 6 days	513	18.5	2780	35 μ
" 13 days	366	18.5	1980	40 μ
" 22 days	280	14.5	1930	50 μ

Table II, Table III に焼結温度 -12°C, -35°C に対する分布曲線をうるために計測した資料を表示した。同じ雪の試料をつかつたにもかかわらず, Table II の最初の日々のモードが Table I 及び Table III のそれとすこしちがつているのは, 雪の粉末を押しかためたとき, 場所によつてつまりかたが少しちがつていたためであろう。

Fig. 10 は, うえにえられた ice-bond の分布曲線のモードの最初の日々の大きさを単位にとつて, 焼結日数とともに ice-bond がどのように成長してゆくかを図示したものである。同時に観測した単位断面積当りの bond の数の減少の様子も図示してある。これによると, 焼結温

度が高いほど ice-bond の成長の割合は大きく、また ice-bond の数の減りかたも大きいことがわかる。これは焼結温度が高いほど最初にあつた微細な氷の粒子が急激にへつてゆくことを意味する。Fig. 10 と Fig. 2 とを比較すると、焼結日数にともなう弾性率の増加と ice-bond の成長とはよく似ていて両者の間には密接な関係があることがわかるであろう。すなわち積雪の力

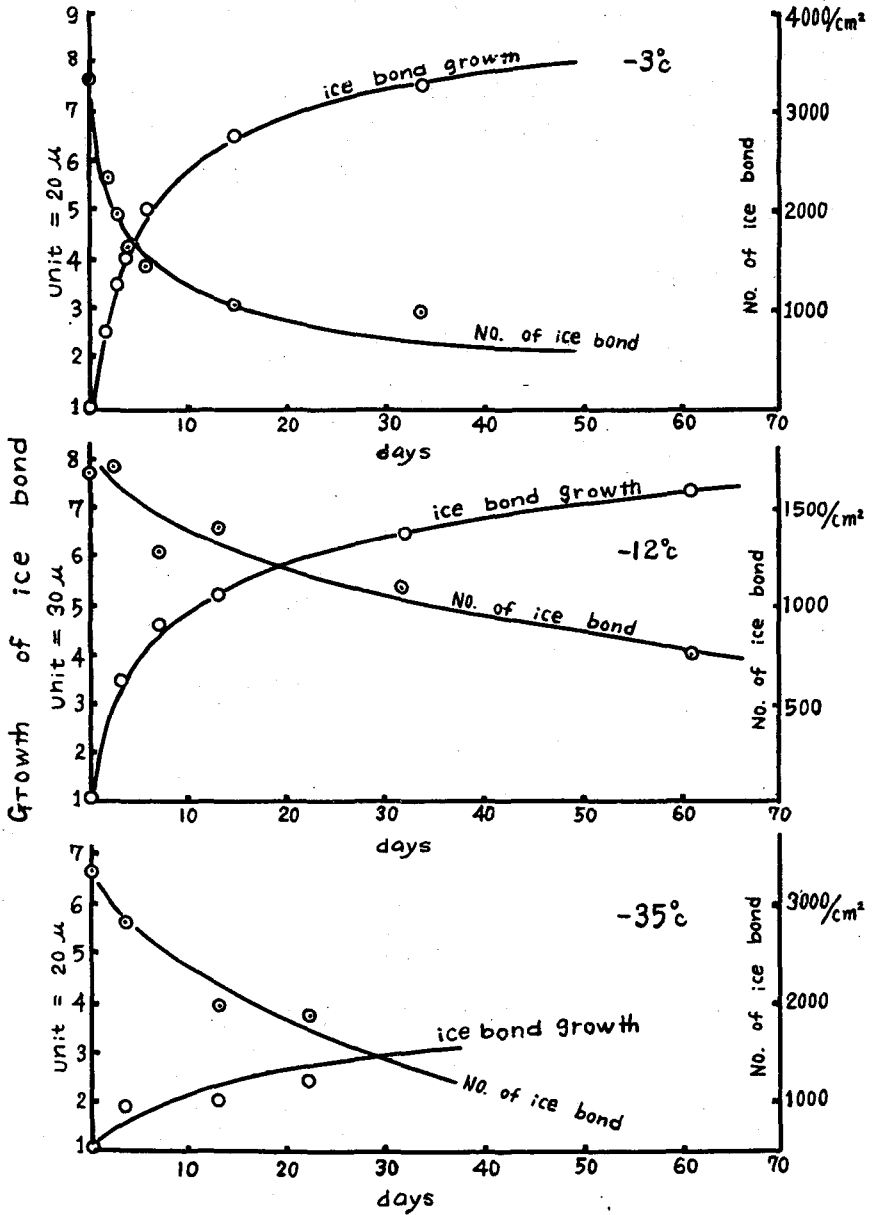


Fig. 10. The relations between growth and decrease of ice bond and the lapse of sintering days.

学的性質はその密度に変化がなくても粒子と粒子との間の ice-bonding によつて数倍も変化するるのである。

IV. 積雪粒子の焼結機構

最後に積雪粒子の ice-bonding の機構について簡単に考察してみよう。ここでは冶金学や窯業方面における焼結機構の考え方を参考にしながら簡単な考察をすすめてみる。この方面では焼結に関与している機構を、2つの粒子のくびれ(ここでは ice-bond)の大きさの時間に対する成長の割合の大小によつて、大体4つの種類に分けて考えている。すなわち、2つの粒子の接触部のくびれの大きさを x とし、時間を t とすれば、焼結によつて x が増してゆく関係は一般に

$$x \propto t^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

で表わされ、この指数 n の大小によつて成長機構を分類するのである:

$n = 2$: 粘性流動

$n = 3$: 蒸発—凝結

$n = 5$: 体積拡散

$n = 7$: 表面拡散

$n=2$ の機構は、粒子内部における粘性流動、または塑性流動によつて、実質部分がくびれの部分に流動してくる機構である。この場合には flow をおこさせるために駆動力が働いている。 $n=3$ の機構では、粒子の表面とくびれの部分との曲率に起因する蒸気圧の差によつてくびれの部分に蒸気が凝結して成長がすすむ。 $n=5$ 及び $n=7$ の場合は、何れも、粒子の内部または表面にある空格子を媒介として、くびれの部分に質量の移動がおこるとするものである。 $n=5$ の場合は、このような拡散が粒子の体積を通じてすすむ、 $n=7$ の場合は、粒子の表面だけを通つて質量の移動が行なわれる。これらの詳細についてはのちに第2部でのべることにし、ここでは積雪内部の ice-bonding がこのような成長速度からみてどのように解釈されるかをのべよう。

Fig. 11 は、Table I, II, III から、分布曲線のモードの大きさと、焼結日数との関係を両対数方眼紙にプロットしたものである。 n はこの曲線の傾斜から求めることができる。焼結温度が -3°C と -12°C の場合の ice-bond の成長曲線は、みかけ上3日目の点を境にして2つの折線に分けてむすぶことができる。図の上方にそれぞれ $n=2, 3, 5, 7$ の場合の成長曲線の傾斜が示されている。一応、これを参照してこの成長曲線をながめると、温度が高い場合、すりつぶした雪をつめた直後から3日目までの ice-bond の成長は、4つの機構のいずれよりも速く n はほぼ1である。3日目以後は傾斜はゆるくなり、 $3 < n < 5$ の間にあるように見える。 -35°C の場合は $5 < n < 7$ の間にある。

ここでわれわれは、次のことを注意しておこう。もともとうえにのべた4つの焼結機構は

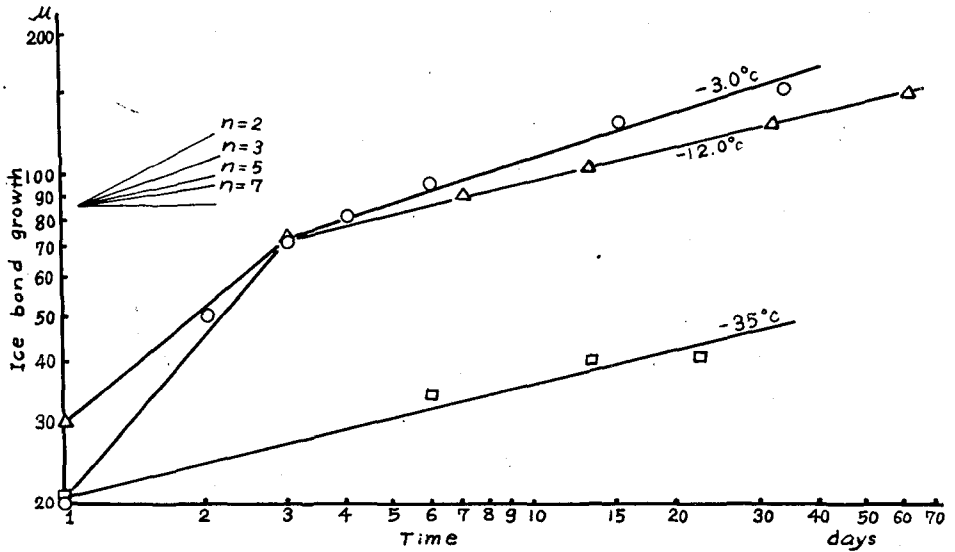


Fig. 11. Logarithmic plots for ice bond growth and sintering time.

完全に球形の2つの粒子を接触させたときそのくびれの成長がどのように進行するかについて導かれたものであつて、 n の値を求めるには始から終りまで同一カップルの粒子についてくびれの成長を時間とともに観測しなければならない。ところが、積雪の場合には粒子の形や大きさが複雑であるから ice-bond の分布曲線から統計的に大きさをきめたのである。このようにして求めた統計的意味での ice-bond の成長速度にうえの考えをそのまま機械的にあてはめて解釈することは危険である。Fig. 11 で最初から3日目までの成長速度が非常に大きく $n=1$ に近く観測されているのは、積雪の ice-bonding がうえの4つの機構以外の未知の機構に従つて成長しているのではなく、次のような解釈が可能である。すりつぶした雪をつめた直後では粒子は細くとがつた突起をもつておりかつ微細な氷の破片が数多く存在する。この場合統計的方法では、どうしてもこれら細片の接触点を多く計測してしまうことになる。第2部で説明するが、大粒子の表面に接触しているこれら微小な氷粒は大きい粒子にすみやかに拡散してしまう。その結果として、1~2日たつとこれら小粒子の数は激減し、分布曲線のモードの位置は大きい方にずれ、みかけ上 ice-bond が急激に成長したように見えるのである。

氷粒と氷粒との ice-bonding は真にどのようなプロセスで行なわれているかその機構をくわしく研究するには、統計的方法ではなくて、氷の球をつくつて2つを接触させ、そのくびれを時間を追つて直接観測してゆく必要がある。第2部はその報告である。

第2部 氷粒の焼結機構に関する研究

I. 氷粒の附着

氷の粒と粒とを接触させておくとすぐくつきあつてしまう。これは日常よく経験するこ

とがらである。このような現象に最初に注意の目をむけたのは Faraday であつて 1850 年のことである。Faraday は 2 つの氷のかけらをくつつけるとその接触面が凍着することを知つた。有名な氷河の研究者である Tyndall は Faraday と協力してこの現象を復氷と名づけた。彼等の仮説は、氷の表面にはうすい水の膜があつて、それが空気と接しているときは凍ることができないが、氷と氷とははさまれると凍つてしまうというのであつた。氷と氷とはこのように 0°C 附近では復氷現象* で凍着するが、第 1 部で述べたように、 0°C 以下のずつと低い温度でも附着結合がおこつていのである。冬、空からふつてくる雪片は雪の結晶がからみあつた集合体であるが、結晶と結晶との附着点は単なる機械的な接触ではなくて ice-bond でつながつていることが多い。興味のあるのはこのような氷点下での氷の附着の現象である。氷の附着に関する研究もいろいろある。当研究所では青木⁷⁾ が氷の小さな 2 つの半球をつくつて押しつけ、附着させたのち引はなす力を測定して短かい報告を出している。次いで氷点下での氷の球の附着についての系統的な研究を行なつたのは中谷と松本⁸⁾ である。小さな氷の球 2 個を糸でつるし、外力なしの状態に接触させ、一定時間をおいたあとで引はなすに要する力を温度の函数として測定した。附着力は温度が高くなるほどふえるという結果を得たがこのとき観測された注目すべき現象は、糸を引つばつたとき氷の球が附着したままで互いに廻転することであつた。この現象から中谷と松本は氷の表面には -14°C ぐらいの低温においてもうすい液体の膜が存在し、この膜のために氷の附着がおこると考えた。最近になつて Hosler とその協力者⁹⁾ も中谷と松本の実験を追試して同様な結果を得た。球を引離すに要する力として定義された附着力が氷の抗張力によるとすると、それは温度低下と共にふえねばならない。ところが実験結果は逆に温度上昇と共に増えてゆくのであつて、これは氷の抗張力が増すのではなく、温度が高いほど氷の球と球との間の接触面積が増すと考えた方がよい。氷の表面には温度低下と共にその厚さを減じてゆく液体の水の膜があつて氷の附着はこの膜のためにおこるとすると、Faraday の復氷説を低温度にまで拡張解釈したことになる。水の膜が実験に使用されたような直径十数ミリの大きい氷球を附着させているとすると、その厚さはかなり厚いものと想像される。液体の水膜の定義に問題があるが、氷点下でこのような厚い液相の水が固相の氷と共存するという熱力学的証明はまだなされていないようである。氷の附着現象を J. Thomson の圧力による融点降下現象として説明しようとする試みもあるが、この実験のように圧力なしの接触の場合には無理である。結局、このような氷球の附着の現象は融点に近い高温での固体粒子の焼結現象として取扱つた方がよさそうに思われる。

II. 固体粒子の焼結と Kingery の実験

氷の粒子の附着の現象を、冶金学や窯業の分野で古くから知られている固体粒子の焼結現象として、始めてとりあつたのは W. D. Kingery¹⁰⁾ である。焼結 (Sintering) は粉末のつめものが融点近くの高温で熱せられたとき結合しその強度と密度を増してゆく現象として定義

* これに関しては小島賢治⁶⁾ の研究がある。

されている。さきへのべたように、冬季の気温の $0^{\circ}\text{C}\sim-20^{\circ}\text{C}$ という温度は氷の融点にきわめて近い温度である。それで氷の粒は自然の状態でも焼結をおこしうる。極地の氷河は、ふりつもつた雪が氷点下でとけることなしに附着結合し焼結によつて氷化したものと考えることができる。

Fig. 12 のように半径 R の2つの球が接触しているとき、くびれの部分の直径を $2x$ とすると、 x の成長は一般に球の半径、温度、時間の函数として

$$\frac{x^n}{R^m} = F(T)t \quad (4)$$

の形であらわされる。 t は焼結時間で、 $F(T)$ は温度の函数である。この式は、第1部(3)式と同じものである。(4)式の指数 n , m , および2つの球の収縮率 $\Delta L/L_0$ (L_0 は接触初期の球の中心間の距離、 ΔL は焼結後の縮みの量) に応じて、焼結機構は Table IV のように4つに大別されている。

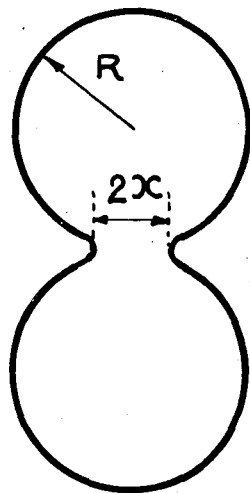


Fig. 12.
Scheme of sintered ice spheres.

Table IV. Relation between neck growth and sintering mechanisms.

(1) 粘性流動 $n=2$ $m=1$	$\left(\frac{x}{R}\right)^2 = \frac{A(T)}{R} t$	$\frac{\Delta L}{L_0} > 0$
(2) 蒸発, 凝結 $n=3$ $m=1$	$\left(\frac{x}{R}\right)^3 = \frac{B(T)}{R^2} t$	$\frac{\Delta L}{L_0} = 0$
(3) 体積拡散 $n=5$ $m=2$	$\left(\frac{x}{R}\right)^5 = \frac{C(T)}{R^3} t$	$\frac{\Delta L}{L_0} > 0$
(4) 表面拡散 $n=7$ $m=3$	$\left(\frac{x}{R}\right)^7 = \frac{D(T)}{R^4} t$	$\frac{\Delta L}{L_0} = 0$

これらの式の導出については省略するが、いずれにしても、焼結の現象は融点近くの温度で粉末粒子のくびれの部分に、何んらかのかたちで相当多量の質量が移動してくる現象にほかならない。その原動力の主なものは、粉末のもっている表面エネルギーである。表面エネルギーをもとにして、どのような機構で物質移動がおこるかを区別して考えたのが、Table IVなのである。(1)式は粘性をもっている2つの球が、表面張力のため互に押しつけられ、縮むことによつてくびれの部分が太るとして導かれたものである。粘性をもっている固体は、完全結晶ではないから、内部に構造の乱れや空孔をもっている。応力を加えると空孔が移動し、そのみかえりとして質量の移動がおこる。外力なしの状態で2つの球を接触させているときは、この駆動力は2つの球を縮めようとする表面張力である。粘性の大きい固体の場合、表面張力の駆動力だけでくびれが太るかどうかは問題であるが、粘性の小さいガラスのような物質では(1)式に従つて焼結が進むといわれている。2つの球が接触しているとき、くびれの部分と球の他

の部分との間には, 表面張力と曲率との関係から, Kelvin の式から導かれるように, 化学ポテンシャルに差ができています。くびれへの質量輸送はこの化学ポテンシャルの差を縮めようとしておこる。このプロセスが蒸気相を通じておこる場合, すなわち, 球の表面から分子, 原子が蒸発してくびれに凝結する場合が(2)式である。質量輸送が蒸気相を介せず固体内部の空孔または空格子を媒介としておこる場合が(3)と(4)である。(3)と(4)が(1)の場合と異なる点は, 空孔や空格子の移動が応力の作用によるのではなく場所的な濃度差にもとづく拡散によつて行なわれる点である。くびれの部分は常に体積が増えようとし, 球の表面は縮収して面積を減じようとする。すなわち, くびれの部分はつねに外むきに広げられようとする張力がかかっている。そこでは空格子が常につくられ source となつている。反対に球の表面では空格子や空孔がつぶれて縮まろうとする sink の場所になつている。この濃度の差は化学ポテンシャルの勾配を生じて空孔, 空格子の拡散がおこる。空格子が移動すればそのみかえりとして実質部がくびれに輸送される。空格子や空孔の sink となる場所は粒子の表面の他に, 結晶粒界, 転位, 内部の巨視的な空孔表面などがある。空格子や空孔が球の内部にある sink に向つて拡散する場合が(3)で, 表面の sink に拡散する場合が(4)である。(4)式の右辺の係数 $F(T)$ は Table IV ではそれぞれ $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ として機構別にあらわしたが, それらはそれぞれ表面エネルギーや拡散機構に関する係数で温度の関数である。モデルのとりかた, 導出の基礎となる仮定などに多くの問題はあるが, Table IV は実験結果を整理, 考察するための一つの手がかりになるであろう。氷の球のくびれの成長速度を, 温度, 時間, 氷球半径の関数として観測することにより, 氷の焼結機構がどのメカニズムに支配されているかを推定できることになる。Table IV にみられる通り, 成長速度の時間依存性をあらわす指数は機構別に 2 から 7 に変わり, また, 氷球半径に依存して 1 乗から 4 乗に逆比例して変る。

焼結実験は, まず大小さまざまな完全な氷の球をつくらなければならない。Kingery は液体空気に水滴を吹きこんで凍らせることによつて完全でかつ表面汚染のない小氷球をつくることに成功した。液体空気はもともと空気であるから, 液体空気が蒸発すれば空気と水蒸気とだけに接した氷の球がのこる。Kingery は, この方法によつて作った半径 0.1 mm~3 mm の氷球について $-2.2^{\circ}\text{C} \sim -25.1^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で焼結を観測し全領域を通じて

$$\left(\frac{v}{R}\right) \sim t^{1/6.1-7.1} \quad (\text{Kingery})$$

平均 $n = 6.9$

という関係を得た。この結果は, Table IV を参照すれば, 氷粒の焼結過程は第 4 の表面拡散によつて支配されていることを意味する。

われわれは, 第 1 部にのべたように, 積雪粒子の焼結と力学的性質との関係を明らかにする研究を行なつてきたが, その基礎的知識として氷粒の焼結機構を知る必要を生じたので, Kingery の方法を応用し, 以下にのべる実験を行なつたのである。

III. 実験方法

氷球をつくるのは簡単である。大きさが $20\ \mu\sim 100\ \mu$ 程度の小球を作るには、蒸発皿に入れた液体空気（または窒素、酸素でもよい）に霧吹きで水滴をふきこめばよい。液体空気が蒸発するとあとに小氷球が残る。 $100\ \mu\sim 1000\ \mu$ 程度の氷球は、容量 $1\ \text{cc}$ の注射器に先端を細く引伸ばした毛細管をつけピストンを押しながら小さな水滴をつくつてこれを1滴ずつ液体空気のなかに落ちて作る。水滴は液体空気のなかに落下すると外側から急に冷えて凍結が始まる。水滴の直径が大きいと中心まで瞬間的に凍りきれない。このような場合、10%の体積膨張によつて氷球に割目ができたり一部に突起を生ずることがある。

氷粒は、清浄にした筆の穂先ですくいとり Fig. 13 に示したような真鍮製の特別なスライドの上にのせる。大きな氷球は先のとが

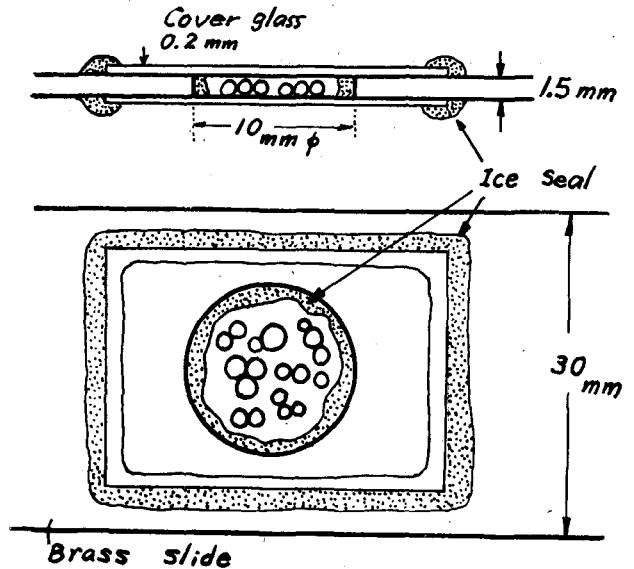


Fig. 13. Microscope slide made of brass plate for sintering test.

つたピンセットではさみスライドの上にならべて接触させればよい。真鍮製のスライドは厚さ約 $1.5\ \text{mm}$ で中央に直径約 $1\ \text{cm}$ の孔があけてある。孔のそこをうすいカバーガラスをはりつけ孔の周辺は氷でシールする。この孔に焼結させようとする試料を入れるのである。試料をカバーガラスでふたをしてその周囲をまた氷で完全に封じてしまう。こうすると、試料の入っている孔の容積は小さくできしかも内部は完全に氷飽和に保たれる。このスライドは $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度で温度調節された恒温槽のなかの顕微鏡のステージにのせられ焼結の観測が始まるのである。観測用の試料は原則として焼結させる温度と等しい温度の部屋でつくる方がよい。しかし、実際問題として実現がむづかしいので、観測にかける前の試料の温度と焼結温度との間には通常数度の温度差ができてしまう。それで試料を入れてから短時間で試料の温度が恒温槽の温度と一致するように熱伝導のよい金属製のスライドが使われたのである。5~10分たつて、スライドの温度が恒温槽の温度と一致した頃をみはからつて、スライドに軽いショックを与えて氷球を接触させ、くびれの成長を時間と共に写真にとつてゆくのである。写真撮影、顕微鏡の焦点調節、スライドの移動など全部恒温槽の外から操作ができる。

うえの実験は、氷の球と球との間の焼結過程の観測であつたがわれわれは、これと平行し

て, 氷の球が平らな氷の表面に焼結してゆく過程も観測した。この場合には, あらかじめ平らな鏡のようにみがかれた氷の上に氷球を数十個つめてならべ, 蒸発しないように金属ケースに保存し一定時間焼結させる。これを取り出してアニリン液で固定し切断して断面観測を行なった。こうすると氷球と平面, 氷球と氷球との ice-bond の断面写真を同時にとることができる。

IV. 実験結果

(i) 氷飽和の空気中での焼結

(図版 I-1~4) に -5.0°C の氷飽和の環境中で行なった直径約 100μ の氷球の焼結過程の連続写真を示す。1 は直径約 100μ の2つの球を接触させた直後の写真で2, 3, 4 はそれから8分, 33分, 64分後のくびれの変化を示す写真である。このように氷球は氷点下でもとけることなしにどんどんくびれの太さを増大してゆく。のちに, Fig. 15 に示すように, この試料のくびれの成長速度の時間依存性から求めた n の値は $n=5$, $1/n=0.2$ となり Table IV にしたがえば体積拡散であることが示される。もしこの氷球の焼結が体積拡散であるとする, 1と4とでは2つの氷球の中心間の距離が若干ちぢむはずである。しかし, その縮み量はこの程度の焼結時間ではほとんど観測することは不可能であつた。

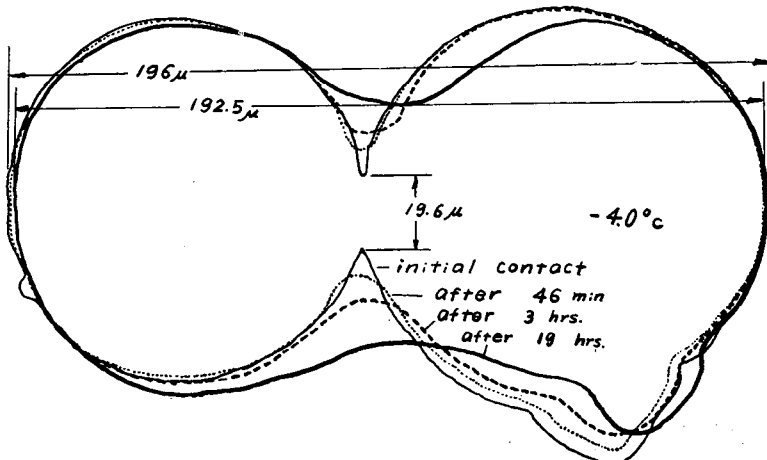


Fig. 14. Successive change of ice-bonding with the lapse of time.

Fig. 14 は若干の縮みが観測された場合の1例で写真引伸器で焼結過程を拡大し外圍を複写して重ね合せたものである。焼結温度は -4.0°C で3時間後には若干の縮みが観測された。最初2つの氷球の端から端までの距離は 196μ であつたものが3時間後には 192.5μ に縮まつた。このように縮みが観測されるか否かは焼結温度と焼結時間とでさまる。焼結温度が -5.0°C 以上で長時間放置した場合には若干の収縮がみられる場合もあつたが焼結温度が1~2時間程度ではこの縮みの量は測定誤差の範囲にあつて正確な観測はできなかつた。実験は -2.0°C ~ -20.0°C の範囲で行なわれた。実験の温度範囲を3つに大別して, Fig. 15, Fig. 16, Fig. 17 に

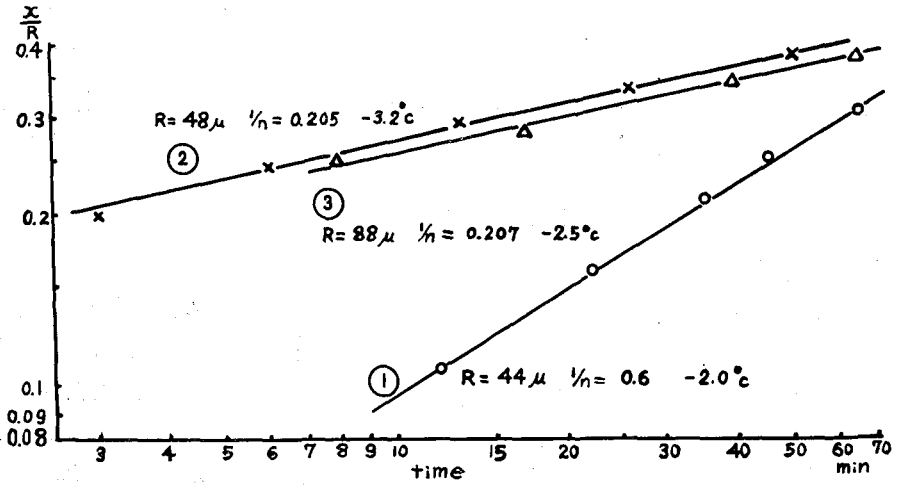


Fig. 15. Neck growth between spheres at different temperatures. Sphere radii, temperature, and growth rate factor are indicated for each curve.

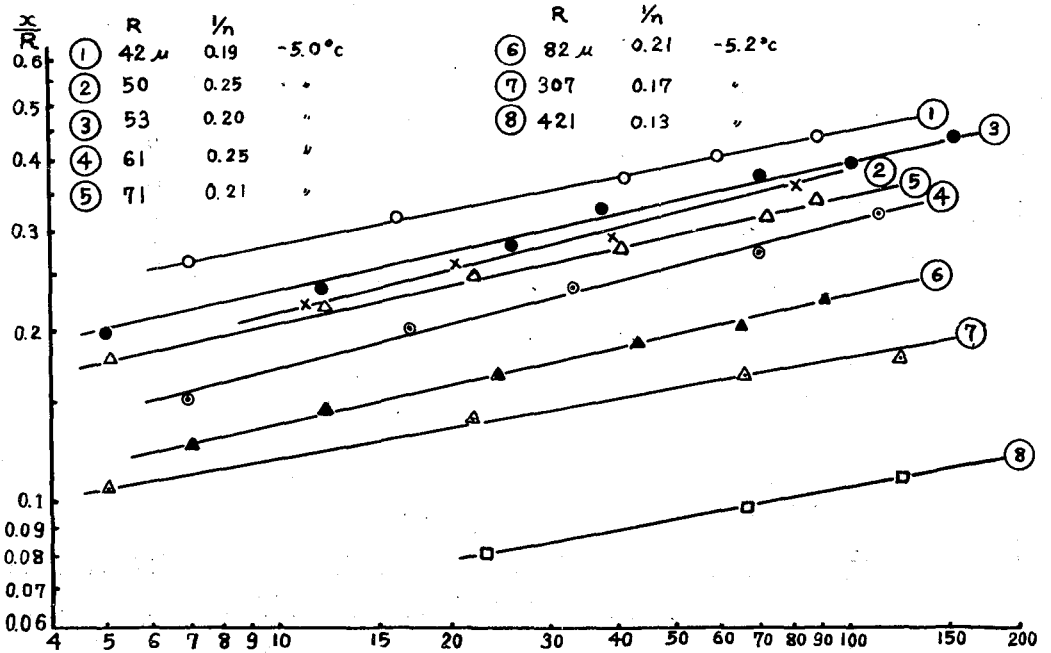


Fig. 16. Neck growth between spheres at different temperatures. Sphere radii, temperature, and growth rate factor are indicated for each curve.

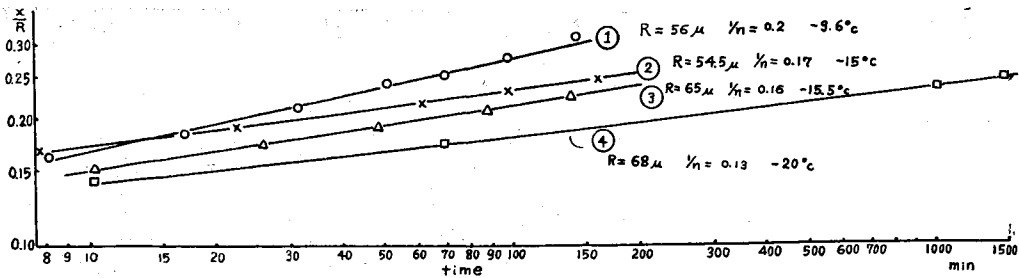


Fig. 17. Neck growth between spheres at different temperatures. Sphere radii, temperature, and growth rath factor are indicated for each curve.

ice-bond の成長過程を示す。何れも図の縦軸はくびれの半径と球の半径との比 x/R , 横軸は焼結時間 t (分) で両対数方眼紙にプロットしたものである。各図の余白に, 実験に使用した氷球の半径, 焼結温度, 及び曲線の横軸に対する傾斜から計算された (4) 式の常数 $1/n$ の値が記入されている。Fig. 15 で, 曲線 (1) の傾斜が異常に大きいのは, 焼結温度が -2.0°C で融点にきわめて近く表面融解を生じたものと考えられる。事実これ以上の温度では ice-bonding がはやすぎるので観測が困難である。Fig. 16 の焼結温度が -5°C 附近での観測結果では, $1/n$ の値は大体 $0.2\sim 0.25$ のものが多く, Table IV の焼結機構の表を参照すればこの温度では主として体積拡散がおこっていることになる。しかし, -5.0°C でも半径の大きい粒子の曲線 (7), (8) ではその傾斜はゆるくて $1/n$ は $0.14\sim 0.17$ となり表面拡散に近い。Fig. 17 の温度の低いグループでは, 焼結温度 -9.6°C の曲線 (1) だけが $1/n$ が 0.23 で, 温度が -15°C , -20°C と低いほど $1/n$ は小さく表面拡散に近づいてゆく。

(ii) ケロシン (kerosene) 環境中での焼結

うえの実験はなるべく完全な氷飽和の環境に氷球をおき水蒸気の移動をなくして焼結させたものである。しかし, 完全に氷飽和が実現されているとしても, 氷は蒸気圧の高い物質であるから氷球のくびれの成長には水蒸気が何等かの形で寄与しているおそれがある。この心配を除くためには氷球をケロシンのなかに浸してそのなかで焼結させてみればよい。ケロシンは石油の一種でほとんど氷をとかさな物質である。ケロシン環境中でも氷球の ice-bonding がおこればくびれへの氷の質量輸送は蒸気相を通さずに氷球自身の表面又は内部からの固体拡散でおこりうるという確実な証明になる。

(図版 II-5~10) までの 6 枚の写真は直径 41μ の小さな 3 つの純粹の氷球をケロシンにつけたときの焼結過程である。焼結温度は -3.5°C である。5 は 3 つの球をケロシンに浸してから 35 分後の写真である。6, 7, 8, 9, 10 はそれぞれ 64 分, 191 分, 279 分, 426 分, 1367 分後の写真である。3 つの氷球の球面でかこまれた真中の 3 角形の空孔が焼結の進行とともにだんだんと丸くつぶれてゆく様子がみえる。この写真は, うたがいのなく, 氷粒の ice-bonding がケロシン環境中でも進行してゆくことを証明している。ただその速度は氷飽和の空気中にくらべ

るとずつとおそい。

Fig. 18 に、さらに興味のあるケロシン中での焼結過程の写真を示そう。Fig. 18 の (A) は直径が約 1 mm の、不純物として 0.05 M の NH_4F を含む、2つの氷球を接触させ -3.5°C のケロシンに浸してから 44 分後にとつたくびれの部分の写真である。(B), (C), (D) はそれぞれ 1 時間 40 分, 24 時間 54 分, 46 時間後の写真である。くびれはケロシンに浸つたままで時間とともに成長してゆくが、ここで注意しなければならないのは、下側の氷球の表面のうえに附着している小さなゴミ (矢印で示す) の動きである。(E) は、写真 (A) と (D) に複写紙をあててこのゴミの動きを写して重ねたものである。点線は 44 分後、実線は 46 時間後である。あきらかにゴミは下側の氷球の表面をわずかであるがくびれの中心に向つてずりうごいている。この移動距離は約 10μ であるから、ゴミは平均速度 $6 \cdot 10^{-9}\text{cm/sec}$ で中心に向つて移動したことになる。この氷球は 0.05 M の NH_4F を不純物として含んでいるから、純粹の氷に比べると格子欠陥の数は多く流動しやすい状態にある。したがつて、もしこの氷球が純氷であつたならばゴミはこのように著しく移動しなかつたかもしれない。

ケロシン環境中では氷の ice-bonding の速度が氷飽和の空気中にくらべるとおそくなることをうえにのべたが、ケロシンに囲まれたため氷の表面エネルギーの減少を考慮に入れば理解のできることである (VI 項をみよ)。 x/R と焼結時間との関係を両対数方眼紙にプロットしたものが Fig. 19 である。曲線 (1), (2), (3) は、(図版 II) の 3 個の小氷球のくびれの成長を示すもので、焼結温度は -3.5°C 、 $1/n$ は 0.19~0.21 で体積拡散であることを示している。ところで曲線 (4) は同じスライドにのつている別のグループの ice-bonding でこのものは

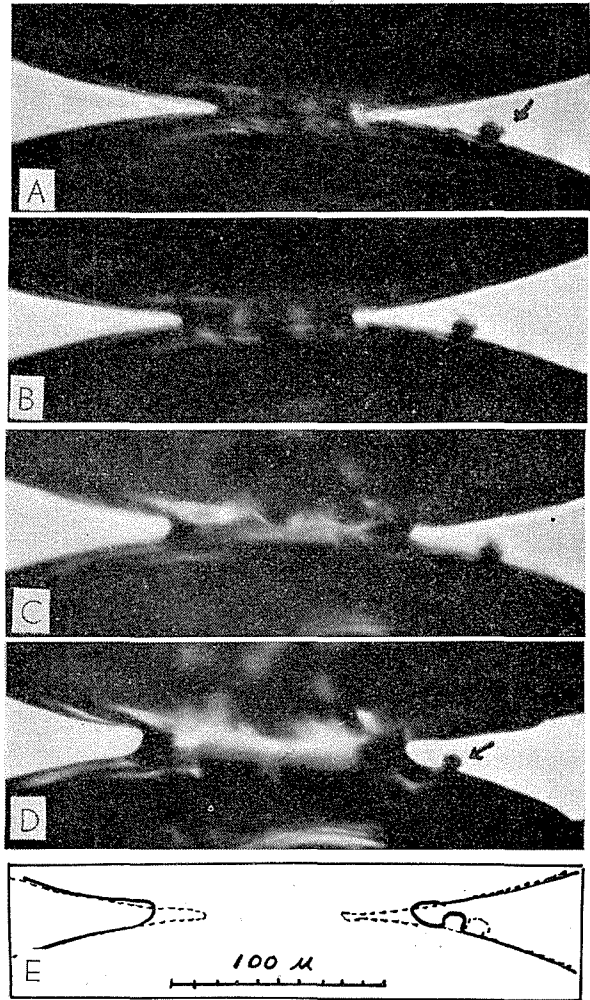


Fig. 18. Neck growth between spheres of ice in kerosene. (-3.5°C)

(A)	after	44 min
(B)	"	1 h 40 m
(C)	"	24 h 54 m
(D)	"	46 h

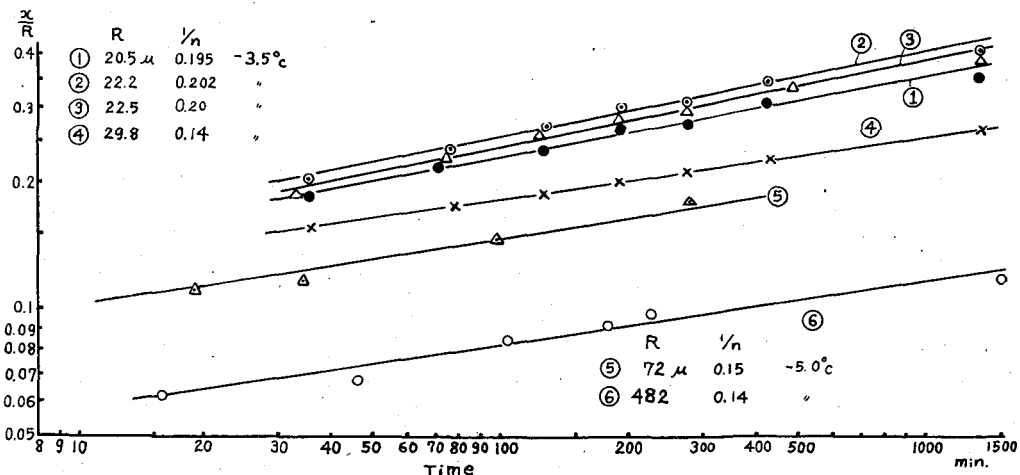


Fig. 19. Neck growth between ice spheres in kerosene. Sphere radii, temperature, and growth rate factor are indicated for each curve.

1/n=0.14 となり表面拡散で支配されていることを示す。曲線(5), (6)は半径の大きい氷球の-5.0°Cにおける成長曲線で傾斜はいずれも表面拡散に近いことを示す。

(iii) 焼結速度の半径依存性

Table IV にしたがって ice-bonding が如何なる機構に支配されているかを判定する場合に, まず第1には, 成長速度の時間依存性から 1/n の値を求めること, 第2には, 2個の粒子の縮み (shrinkage) が観測されるかどうか, 第3には, 成長速度が氷球の大きさによってどう

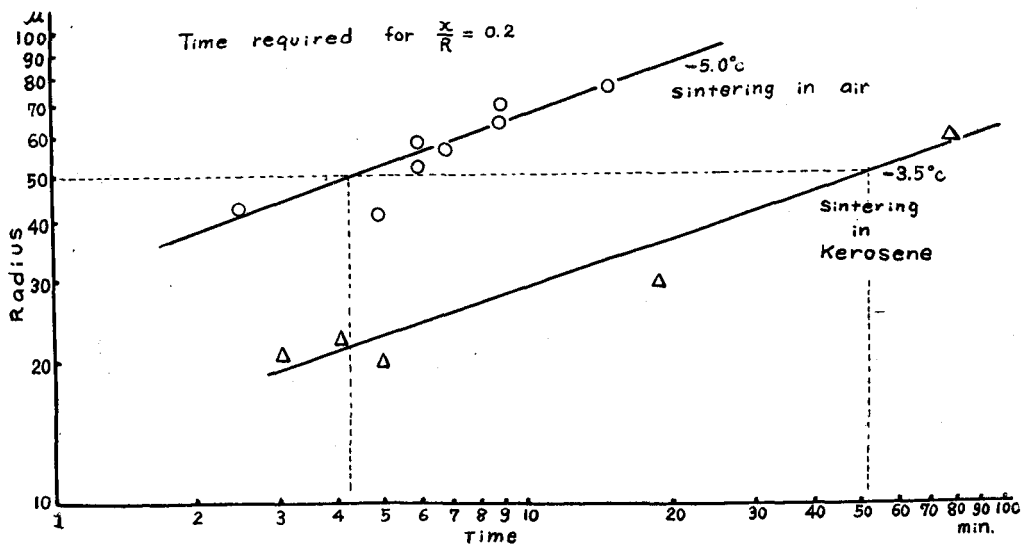


Fig. 20. Effect of sphere radius on time required to reach a specific geometry, $x/r=0.2$

変わるかの3つについてテストすればよいことをさきにのべた。第1と第2のテストは一応終わったのでここでは第3の氷粒の半径依存性を調べてみよう。くびれの成長速度は、Table IV から明らかのように、粘性流動が支配的である場合には半径の1乗、蒸発凝結が主になっている場合には半径の2乗、体積拡散ならば3乗、表面拡散ならば4乗に逆比例する。

Fig. 20 は比較的測定数の多い氷飽和の環境で -5°C の場合と、クロシン中で -3.5°C の場合とに注目して、横軸に x/R が 0.2 に達するまでの所要時間を、縦軸に実験した氷粒の半径を両対数目盛でプロットしたものである。曲線(1)は氷飽和の空气中、(2)はクロシン環境中での粒径依存性をあらわす。測点はかなりばらついていてあまり正確ではないが、両直線ともその傾斜は大体 $1/2.9 \sim 1/3$ であつて、小さな氷球の ice-bonding は空气中、クロシン中をとわず体積拡散にしたがつていることを裏書しているように思われる。大半径の氷球に対するデータ不足のため、表面拡散を示している氷球のグループについてはこの種のテストはできなかった。また Fig. 20 において、半径 50μ のところに横線をひいてみると、この大きさの粒子の ice-bonding が $x/R=0.2$ になるまでに必要な時間は、氷飽和中ではわずか4分であるのに、クロシン中では約50分かかることがわかる。ただし、クロシンの温度は -3.5°C で少し高いから、空气中の場合と同じ -5.0°C で比べれば、この時間は更にこれよりおそくなるであろう。このように、空气中での氷粒の ice-bonding はきわめて速い。

(iv) 含有不純物と ice-bonding

クロシン環境中でも ice-bonding が進むという実験事実から、氷球のくびれへの質量移動は蒸気相を仲介としなくても固体内部、または表面を通じて行なわれうるということが証明された。このような固体内部の質量輸送は、一種の拡散現象で、結晶中の欠陥、とくに空孔、空格子濃度に関係する。水素結合で結ばれた氷の結晶中にどんな形の空孔、空格子が存在しているかまだ十分明らかではないが、氷に不純物、とくに氷と固溶体をつくるような不純物を投入することによつてその濃度に大きな影響を与えうると期待してよいであろう。このような不純物を含む氷の ice-bonding は純氷同志のそれと比べて速くなるであろう。

Fig. 21 は直径が約 1 mm の氷球を5個1列にならべて接触させた写真である。ここで氷球 A, D, E は不純物として NH_4F の 0.27 M を含む氷で、B と C とは不純物を全くふくまない純氷の球である。こうすると、A-B は不純物を含む氷球と純氷との接触、B-C は純氷同志の接触、D-E は不純物を含んだ氷球同志の接触となり、同一実験条件でそれぞれ3種類の ice-bonding の様子が観測できることになる。これを -4.0°C の温度で約30分間放置したのちそれぞれのくびれの写真をとつたのが右側に示されている。くびれの大きさは、 NH_4F を含む氷球と純氷とが最大で 230μ 、次ぎが NH_4F を含む氷球同志の接触で 182μ 、もつとも成長のおそかつたのが純氷同志の B-C で 65μ であつた。すなわち、欠陥濃度差のもつとも大きいと予想される純氷—不純氷の接触が焼結速度最大である。もつとも ice-bonding の速度は接触部の状態や接触のさせかたなど初期条件に大いに関係するから、この実験から NH_4F を含む氷の拡散速度が純氷の場合の何倍になるかを定量的にいうことはできない。しかし、定性的には不純物

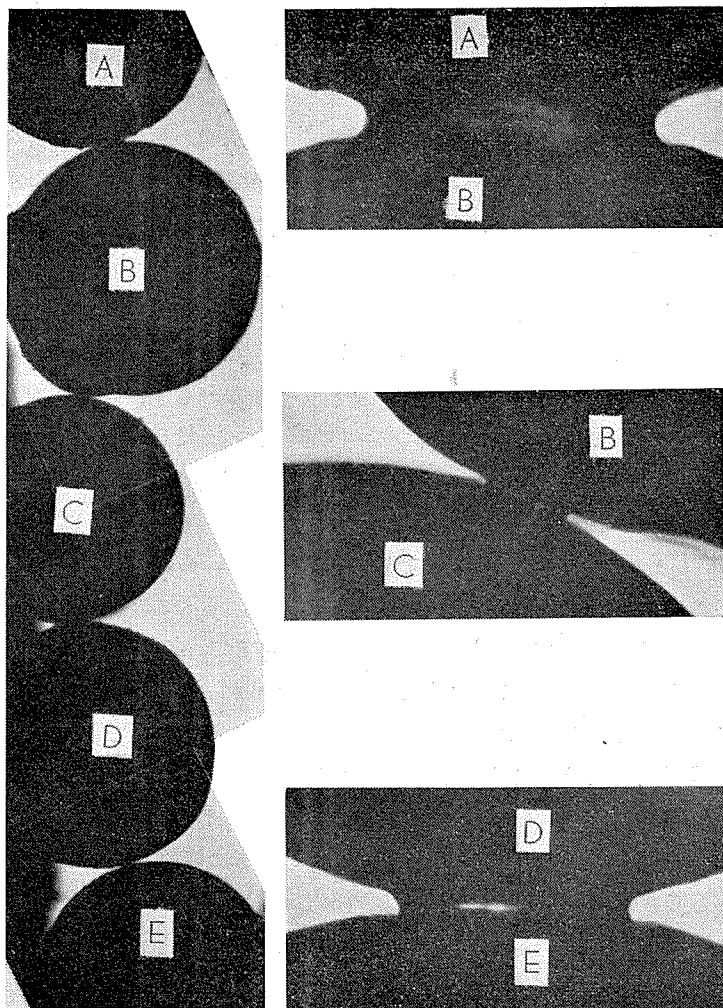


Fig. 21. Neck growth between pure and impure ice spheres at -4.0°C for 30 minutes.

A, D and E containe 0.27 M NH_4F , B and C are pure ice.

として NH_4F を含む氷の ice-bonding は純氷のそれよりも速くなるといえるであろう。 NH_4F は氷と固溶体をつくるといわれているが, これを含む氷の結晶は, その内部摩擦の測定から予想されるように, (近く発表の予定) すこぶる不安定な結晶である。 NH_4F を含む氷は純氷に比べるとより多くの欠陥をもっているために拡散が速いと考えられる。

V. 氷球の平らな氷の面への焼結と断面観測 による ice-bond の微細構造

われわれは, さきに, 氷粒の ice-bonding は粒径が小さいときは $1/n$ が 0.2 に近い速度で

成長するが粒径が大きいと $1/n$ が 0.4 ぐらいに小さくなる。また、同じスライドにのせてある大きさの等しい氷球でも、ある組の氷球はくびれの成長が速いのに、他の 1 組はそれよりもおそいことがあることをのべた。同一条件で焼結させても試料によつて n が大きくてたり小さくなつたりする。このようなちがいは接触させた氷球の表面状態、結晶構造、含有不純物などできまるであろう。これらの事情を明らかにするためには焼結で成長した ice-bond の断面をつつてどんな構造になつているかを調べてみるのが早道である。

(図版 III—11) は直径約 0.7 mm の 2 つの純粋な氷球を -4.0°C で約 19 時間 30 分焼結させたあとでアニリン液に浸し、固定して切断したものである。切断は ice-bond の中心を通るように注意して行なつた。12 はその偏光顕微鏡写真である。この 2 つの球はなんら外力を加えることなく、軽く接触させておいたものである。それにもかかわらず、焼結で成長したくびれの部分にみられる結晶境界は“く”の字に曲つていて直線ではない。写真 13 は同じ焼結温度 -4.0°C で更に長時間焼結させた 2 つの氷球の ice-bond の断面を示す。この場合も焼結でできた結晶境界はくびれの中心線上にはなく a-c-b のように下側の氷球にくいこんで曲つている。c-d は下の氷球にもとからあつた結晶粒界である。a-c, b-c, d-c の 3 つの境界は互に 120° の角度で交わつており平衡状態を実現しつつあることを示す。もし、くびれへの質量移動がつねに両方の氷球から均等な rate で行なわれるとすれば焼結のできる境界はくびれの中心に直線となつてあらわれるはずである。このような実例が Fig. 6 に示されている。Fig. 6 は、まえに説明したように、積雪粒子を -3.0°C で 6 日間焼結させたあとの断面である。写真にみられるように、焼結で成長した粒子と粒子とを結びつけている ice-bond の中心には直線的な境界がみとめられる。(図版 III—13) のまがつた焼結境界 a-c-b もおそらく焼結の初期には直線的であつて、これに下の氷球にもとからあつた粒界 c-d が T 字形に接触したために、境界エネルギーを減らそうとしてもとの位置から一方の氷粒内部に移行したものと思われる。なお、氷球の内部に無数に分散している粒子は、水滴が液体空気中で急速凍結したとき生じた小さな気泡である。(図版 III—14) は、2 つの純氷球のくびれの断面で -4.0°C で 41 時間焼結させたものである。くびれの中心に直線的な境界 a-b がみえる。興味のあるのはこの境界にむかつて下側の氷球から 7 本の細長い気柱が並行にならんでいる様子である。これらの気柱は、切断された面に対して傾斜しているが、ice-bond の成長に従つてくびれの部分に気泡が集結して並行にならんだものと思われる。

(図版 IV—15, 16, 17) は不純物として NH_4F の 0.05 M を含んでいる氷球の ice-bond の構造を示す。 -4°C で 18 時間 50 分焼結させたものである。15, 16 のように、境界が一方の氷球の方から他方へ不規則な形でくいこんでゆくものもあれば、17 のように、ほぼ直線的に成長してゆく場合もある。このように焼結で形成されてゆく ice-bond は接触部の結晶学的性質、含有不純物などによつてかなり複雑な様子を呈するようである。

これまでは、ほぼ直径の等しい 2 つの氷球を接触させたときの ice-bonding について考察してきた。以下は、一方の氷球の半径が無限に大きい場合、すなわち平らな氷の面に氷球を接

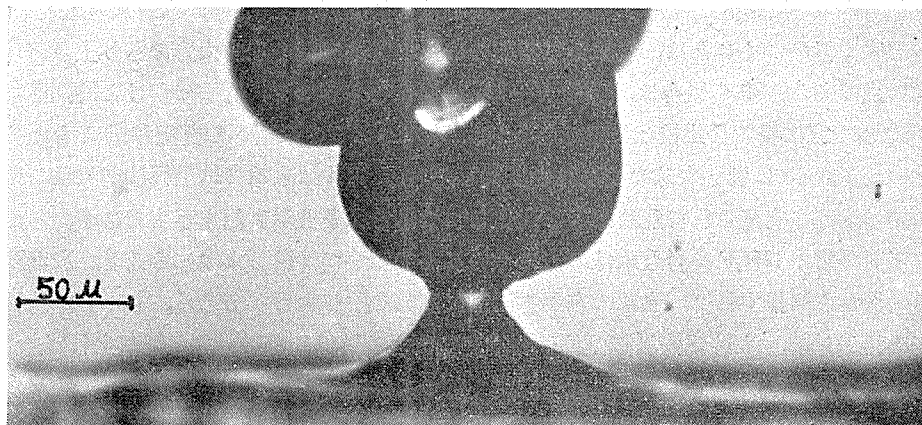


Fig. 22. An ice sphere sintered to a plane ice surface.

触させたときの ice-bonding について調べてみよう。

Fig. 22 は、直径 $130\ \mu$ ぐらいの氷球を平らにみかいた氷の面上にならべ -4.0°C の氷飽和の環境で約 3 時間焼結させたときの写真である。写真にみられるように氷球の下半分が平らな氷の表面に流れこんでいる様子が見える。曲率半径の等しい球をくつつけた場合、両方の球に大きな物理的性質の差がなければくびれへの質量移動は、両方の球が均等にうけもつはずである。ところが一方が平面の場合には、くびれへの質量輸送は主として球の方から平面にむかつておこるのであろう。(図版 V—19) は氷球と平面との間の ice-bond の断面を示す。写真にみられるごとく、氷球の下側の部分が流れ出して氷の平面の上に山形にもりあがっている。氷球も、平面氷もともに純氷である。(図版 V—20, 21) はこのような氷球から平面氷のうえに流れ出した氷のもりあがりの部分の構造を示す写真で、ともに氷球の氷の実質部がくびれを通つて下の氷の平面に流入しつつある様子を示す。写真を見ると氷粒内部にある無数の小さな気泡が 1 列につながつて下の氷の面に流れこんでいる。写真の破線は断面を切るとき氷球の左半分が欠損した部分を示す。21 はくびれの断面にみられる曲つた焼結境界である。この境界も、焼結の初期にはくびれの中心 a-b 線上にあつたものが 41 時間後には上の氷球のなかに移動したもので、更に時間がたてば直線的な結晶境界に移行してゆくものと思われる。C 点はもともと氷球内部にあつた粒界との交点である。氷球内部の気泡はこの焼結境界をよこぎつて下の平面氷にむかつて移動しているのである。このような氷の質量移動を明確に証明する写真をあとで(図版 VII)で説明する。

以上は、氷球も平面氷もともに不純物を含んでいない純氷の場合であつた。この場合、氷球の方から一方的に平面の氷にむかつて質量移動がおこつた。しかし、この質量移動は氷球の方に氷と固溶体をつくるような物質たとえば NH_4F を投入してやるとずつと少なくなつてしまつた。

図版 VI—22, 23, 24 は、氷球が $0.05\ \text{M}$ の NH_4F を含んでいて、平面の方が純粋な氷の場

合の焼結である(焼結温度は -4.0°C で約 20 時間後の焼結断面)。純粋の水同志の図版 V の 19 と比べてすぐ気をつくことは、氷球から平面の水への質量流動を示す山形のもり上りが非常にすくない点である。22 の場合は、(図版 V—19) の場合とちがつて、焼結にかけた時間が半分の 20 時間なので直に量的な比較は無理であるが、氷球から下の水面への質量移動はきわめて少ないといえる。23 は別の氷球のくびれを拡大したもの、24 は氷球の結晶構造が接触した下面の水の結晶配列に支配されて附着部から変化しつつある様子を示す偏光写真である。あたかも純粋な平面の水が NH_4F を含む氷球の方にくいこんで行きつつあるようにみえる。表面張力と曲率の関係から類推すれば、氷球の方が平面氷に流れこむべきはずである。しかし、焼結を固体内部の格子欠陥、とくに空孔や空格子の濃度差による質量の輸送現象と解釈すれば、 NH_4F を含む氷球の欠陥濃度は下の純氷に比べて高くなつていて、氷の実質部は逆に下側の氷から氷球にむかつて移動しようとし、これが表面張力のために氷球から平面へ流れこもうとする質量と相殺して、写真にみられるように山形のもり上りを少くしたのだと解釈することができる。言葉を変えていえば、不純物の投入によつて曲率に起因する氷球の化学ポテンシャルの高まりを減らす効果を生じたことになる。それならば立場を変えて、氷球の方を格子欠陥の少ない純粋の水にし、下側の平面を不純物を含んだ格子欠陥の多い氷にすれば氷球から平面への質量移動は顕著におこるにちがいない。(図版 VII) にこの写真を示す。

(図版 VII—25, 26, 27, 28) で、氷球は純粋の水、下側の平面氷は NH_4F の 0.05 M を含む水である。いずれも -4.0°C で 45 時間焼結させたあとの断面を示す。まず写真 25 に注目しよう。氷球内部には凍結の際とじこめられた気泡が無数にふくまれているが、その気泡が氷球と平面との接触部 \times 印のところに集結し、しかもくびれをこえて下の平面氷に a-b のようにすそを長くひいて拡がっている。26 は交叉ニコルでみたその偏光写真であるが、氷球から平面に流入した実質部は、下の氷の結晶配列に支配されて黒くなっている。白い破線でかこんだ部分がそれを示す。もし、水蒸気が氷の表面から蒸発し、下の氷面に凝結して山形のもり上りをつくつたのだと解釈しても、気泡を引連れてゆくことの説明は困難である。この写真は、どうしても氷球から氷の実質部が気泡をともなつて流れこんだと解釈すべきである。27 はいま一つ別の一例で平面の水の上に氷球から流れこんだ質量が山形にもり上っている。a-b を結ぶ線がもとの氷の表面であつて、球から流れこんだ氷の実質部との間には明らかに境界がみえ、これが流入質量の front になつている。28 の偏光写真にみられるように、上の氷球の結晶配位は下の氷の平面とはあきらかに違つているが、球から平面に流れこんだ部分は完全に下の氷の結晶配列に支配されてならびかわつているのである。

VI. 結 言

われわれは粉末にした積雪粒子をつきかため、昇華変形がおこらぬようポリエチレンの袋に密封して焼結させ、ice-bonding にともなつて弾性率と内部摩擦とが變つてゆくようすを観測した。氷粒同志の結合がすすむにつれて、弾性率は増し、内部摩擦は減少する。 -3°C の

焼結温度では弾性率は1カ月後には約3倍に達したが温度が低くなると弾性率の増し方が減少し, -12°C では1カ月後に2.5倍, -35°C では1.5倍にも達しない。このことは温度が低いほど ice-bonding の成長速度が小さくなることを意味する。

氷粒の ice-bonding の過程及びその機構を明らかにするため, 完全な氷球をつくりそれを接触させて ice-bonding が温度, 時間, 氷球の半径に依存してどのように変化してゆくかが観測された。その結果, 半径が 100μ 以上と以下の氷球とでは, くびれの成長の時間依存性は温度で変化し, 氷飽和の空気中では時間 t の指数 $1/n$ が

$R < 100\mu$ の場合

$$\begin{array}{ll} \frac{1}{n} = 0.19 \sim 0.2 & 0^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C} \\ 0.16 \sim 0.17 & -10^{\circ}\text{C} \sim -15^{\circ}\text{C} \\ 0.13 & -20^{\circ}\text{C} \end{array}$$

$R > 100\mu$

$$\frac{1}{n} = 0.13 \sim 0.15 \quad 0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$$

という結果を得た。ケロシン環境中에서도ほぼ同様な結果を得たが, 同じ半径の氷球の ice-bonding はケロシン中では氷飽和の環境中に比べてずつとおそくなる。Kingery は空気中で $R > 100\mu$ 以上の氷球についてだけ実験し $1/n = 0.141 \sim 0.164$ という値を得て, 氷の ice-bonding はすべて表面拡散機構で支配されていると結論した。われわれの結果でも $R > 100\mu$ 以上の氷球は彼のいう表面拡散機構と一致している。しかし, $R < 100\mu$ の氷球では, 温度が -10°C 以上では体積拡散であるが, 温度が低くなるに従つて表面拡散に近づいていった。くびれの成長速度指数 $1/n$ は, 上述のように, α/R と t との対数プロットの傾斜から求められる。これはきわめて誤差の多い方法である。それ故, 成長速度の時間依存性だけから拡散機構が表面拡散であるか体積拡散であるかを決定するのは少し無理であるように思われる。ただ, 重要なのはケロシン環境中でも ice-bonding が進んでゆくという実験事実である。この事実は氷の接触部への質量輸送が気相を通らなくても固体拡散機構によつておこりうることを示すものである。ただケロシン中では成長速度指数 $1/n$ の値は, 空気中とほぼ同じで, 拡散は同じ機構に従っていることを示しているが, しかし, ice-bond の成長そのものは, 空気中に比べて非常におそい。これは, Table IV の焼結機構をあらわす式の右辺の係数 $C(T)$, または $D(T)$ がケロシン中では空気中の値に比べ非常に小さくなるとして説明できる。これらの係数についてのくわしい表現はいろいろ与えられているが^{11), 12)}, 要するに表面張力と空格子の拡散係数が関係する項である。ケロシンに浸れば氷の表面張力は小さくなるであろう。これは空格子の source または sink としての氷球のくびれ及び表面の空格子濃度及びその勾配に大きな影響を与えることになる。ケロシン中でくびれの成長速度がおそくなるのはそのためであろう。

焼結でできた ice-bond の断面を観測することによりその微細構造が明らかにされたが, その結果, 氷球をつくる際, 氷球のなかに閉じこめられている無数の細かい気泡が偶然に目じ

るしとなつて氷の実質部の流動を示す写真がえられた。図版の 20, 25, 27 がそれである。この現象は金属の場合の Kirkendall 効果に類似している。くびれへの質量移動は固体拡散が結晶内部に存在する空孔または空格子を媒介としておこることを実証する現象と解釈されている。そうすると氷の内部にも金属の場合と同じような空格子の存在を考えても無理ではないことになる。氷球の断面写真にみられるように、氷球内部には多くの気泡が存在する。これらは、もともと水のなかにとけこんでいたガスが凍結の際に析出したものと考えられているが、これら気泡の表面は空格子の sink として作用し、これが空格子の氷球内部への拡散を容易にしているのであろう。気泡や空孔の表面では氷分子の migration がおこりやすいから空格子濃度勾配の急な場所では気泡のみかけの移動がおこっているかもしれない。写真 25 のように、気泡はくびれの近所に集結し、くびれを通過したものは下側の氷の面上に長くすそをひいて拡がっているのである。さて、氷のなかに金属の場合のような格子点が完全に空所になつた空格子が数多く存在するものと仮定すると、X 線で測定された格子常数と原子質量とから計算された完全結晶としての理想的密度に比べて、実測された氷の密度は小さくなるはずである。Meego の X 線による氷の格子常数の測定結果によると、 0°C で $a=4.5239 \text{ \AA}$, $c=7.3690 \text{ \AA}$ である⁹⁾。この値をつかつて Barnes モデルによる氷の単位胞の体積を計算すると、 $1.306065 \times 10^{-24} \text{ cc}$ となる。この単位胞には氷の分子が四個含まれているから質量は合計すると $1.196276 \times 10^{-24} \text{ g}$ となる。したがつて氷の理想密度は 0.915924 と計算される。一方、Butokovitch¹⁴⁾ がメンデンホール氷河からきり出した純粋で透明な氷の単結晶について、密度を精密に測定したのものによると 0.91667 ± 0.00002 である。X 線のデータから計算された密度は空孔や空格子のない完全結晶と仮定しての密度である。これに比べて実測値は予想に反して大きくなっている。(また、Seligman¹⁵⁾ の短報によると氷の密度は 0.91680 であるという。)この事実から、直ちに氷には全く空格子や空孔は存在しないと断定することはできないが、氷は結合様式が金属とは異なるため、金属結晶内に存在するような型の空格子の存在は少ないのかもしれない。氷の内部に如何なる型の空格子が実在し、それがどのような挙動と過程をへて質量輸送の媒介をするかは将来の研究にまたねばならない。

(附 記) 筆者は 2,3 年前から積雪粒子の焼結と力学的性質との関係について研究をつづけ、その一部は昭和 34 年秋の日本雪氷学会と気象学会で発表した。たまたま同年秋グリーンランドの観測から帰国された中谷教授が当時未発表であつた Dr. Kingery の研究論文の写しを筆者に貸与して下さつたので液体空気による氷球の製造法を知ることができこの研究をすすめるうえに大いに役立つた。また、堀教授からは有益な discussion をしていただいた。ここに記して感謝の意をあらわす。

文 献

- 1) Saito, R. 1949 Physics of fallen snow. 中央気象台欧文集報, 19, 1~2 号.
- 2) 小島賢治 1952 雪の結晶の変形 II. 低温科学, 9, 187.

- 3) 吉田順五 1954 雪の昇華変形についての定量的考察. 低温科学, 物理篇, **13**, 11.
- 4) 木下誠一・若浜五郎 1959 アニリン固定法による積雪の薄片. 低温科学, 物理篇, **18**, 77.
- 5) 山地健次・黒岩大助 1954 振動法による積雪の弾性及び粘性の研究 I. 低温科学, 物理篇, **13**, 49.
- 6) 小島賢治 1954 復氷について. 低温科学, 物理篇, **13**, 29.
- 7) 青木真一 1951 氷の附着について. 低温科学, 物理篇, **6**, 165.
- 8) Nakaya, U., Matsumoto, A. 1954 Simple experiment showing the existence of "Liquid Water" film on the ice surface. J. Colloid Sci., **9**, 41.
- 9) Hosler, C. L., et al. 1957 On the aggregation on ice crystals to form snow. J. Meteor., **14**, 415.
- 10) Kingery, W. D. 1960 Regelation, surface diffusion and ice sintering. J. App. Phys., **31**, 833.
- 11) Kingery, W. D. & Berg, M. 1955 Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. J. App. Phys., **26**, 1205.
- 12) Coble, R. L. 1959 Diffusion sintering in the solid state. Kinetics of High-Temperature Process. M.I.T. Cambridge, Mass.
- 13) Owston, P. G. 1958 The structure of ice-I, as determined by X-ray and neutron diffraction analysis. Advances in Physics, **7**, 171.
- 14) Butkovitch, T. R. 1953 Density of single crystals of ice from temperate glacier. SIPRE Res. Paper, **7**, 1.
- 15) Seligman, G. 1950 The specific gravity of ice. J. Glac., **1**, 442.

Résumé

It is a well-know fact that deposited snow undergoes a remarkable change in its mechanical properties as the ice-bonds grow between snow particles ("sintering"). In order to reveal the causal relation underlying this fact, the following experimental studies were carried out in a low-temperature laboratory. A powder snow made by crushing snow blocks was stuffed into a wooden frame. (see Fig. 1). The specimens for sintering test were cut out from this snow compact, and kept at different temperatures -3.0°C , -12.0°C and -35.0°C , each for a long period. Young's modulus and internal friction of the specimens were measured by flexure vibration method at intervals of one or two days, and at the same time growth of ice-bonds between sintered ice particles was observed statistically by making use of anilin technique for preparing thin sections. A close relation between the change of sintered specimen in its mechanical properties and the ice-bond growth was found, as illustrated in Fig. 2 and Fig. 10.

From this kind of experiment, however, it proved very difficult to obtain authentic information as to the sintering mechanism because of complex shapes and geometrical configuration of snow particles. To take a farther step in this direction, we prepared small ice spheres ranging from 50μ to 500μ in radius by freezing water droplets in liquid air, and measured the growth rate of the ice-bond at various temperatures and environments. The results seem to indicate that in air environment saturated with respect to ice the sintering between small ice spheres below 100μ in radius occurs mainly through volume diffusion, while that between larger ice spheres ($R > 100\mu$) mainly through surface diffusion (see Figs. 15, 16, 17 Plate I and Table IV). In the case of kerosene

environment (Fig. 19 and Plate II), the situation is very similar to the case of saturated air; only, the growth velocity of ice-bond is much lower. Thus it has been confirmed that the ice-bonding takes place even when the transport through vapor phase is completely excluded. The fine structure of ice-bond was investigated by thin section method.

The results are shown in Plates III~VII.

Explanation of Plates

- Pl. I.** Successive ice-bonding between ice spheres in the air saturated with respect to ice (at -5.0°C).
- 1 immediately after contact.
 - 2 after 18 min.
 - 3 after 33 min.
 - 4 after 64 min.
- Pl. II.** Successive ice-bonding between ice spheres in the environment of kerosene (at -3.5°C).
- 5 after 35 min.
 - 6 after 64 min.
 - 7 after 191 min.
 - 8 after 279 min.
 - 9 after 426 min.
 - 10 after 1369 min.
- Pl. III.**
- 11 Thin section of pure ice spheres sintered at -4.0°C for 19 hours and 30 minutes.
 - 12 Photomicrograph of the same specimen interposed between crossed polaroids.
 - 13 Thin section of ice-bond between pure ice spheres sintered at -4.0°C for 41 hours. a-c-b shows a grain boundary displaced during sintering process.
 - 14 Thin section of ice-bond between pure ice spheres sintered at -4.0°C for 41 hours. a-b shows a straight grain boundary in neck.
- Pl. IV.**
- 15 Thin section of ice-bond between impure ice spheres containing 0.05 M NH_4F as an impurity sintered at -4.0°C for 41 hours.
 - 16 Thin section of ice-bond between pure ice (right) and impure ice (left) sphere sintered at -4.0°C for 18 hours. Impure ice sphere contains 0.05 M NH_4F .
 - 17 Thin section of ice-bond between impure ice spheres containing 0.05 M NH_4F . Sintered at -4.0°C for 41 hours.
 - 18 Thin section of pure ice sphere sintered onto plane ice surface at -4.0°C for 41 hours.
- Pl. V.**
- 19 Thin section of pure ice sphere sintered to pure plane ice surface at -4.0°C for 3 hours.
 - 20 Thin section of pure ice sphere sintered to pure plane ice surface. Small air voids are flowing from ice sphere to plane ice through neck. (-4.0°C , 41 hours)
 - 21 Thin section of ice mass which flowed out from ice sphere to plane ice surface. (-4.0°C , 41 hours). a-c-b shows a grain boundary displaced during sintering process.
- Pl. VI.**
- 22 and 23 Thin section of impure ice sphere containing 1% NH_4F sintered to pure plane ice surface at -4.0°C for 19 hours and 30 minutes. There is no mass flow from sphere to plane ice surface.
 - 24 Lattice reorientation of lower part of impure ice sphere containing 1% NH_4F (taken with crossed polaroid).

Pl. VII. Thin sections of pure ice spheres sintered to impure ice plane containing 0.05 M NH_4F (at -4.0°C , for 45 hours).

25 and 27 show ice mass with air voids that flowed out from sphere to plane surface. a-b represents the front of the mass that flowed.

26 and 28 photographs taken with crossed polaroid show that crystallographic orientation of the masses turned out the same as that of plane ice.

