



Title	弾性ひずみのある氷の飽和水蒸気圧と融解点とに関する熱力学理論
Author(s)	吉田, 順五; YOSIDA, Zyungo
Citation	低温科学. 物理篇, 20, 1-27
Issue Date	1962-03-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17981
Type	departmental bulletin paper
File Information	20_p1-27.pdf



弾性ひずみのある氷の飽和水蒸気圧と融解点 とに関する熱力学理論*

吉田 順五
(低温科学研究所 応用物理学部門)
(昭和36年11月受理)

I. 弾性的にひずんだ氷の融解点に関する従来の熱力学理論

絶対温度 T で、氷が水圧 p がかこまれて釣合っているとき、水の圧力を Δp だけ増すと、つりあい温度は、 T に、Clausius-Clapeyron のあたえた温度差

$$\Delta T = - \frac{v_i - v_w}{\lambda} T \Delta p \quad (1)$$

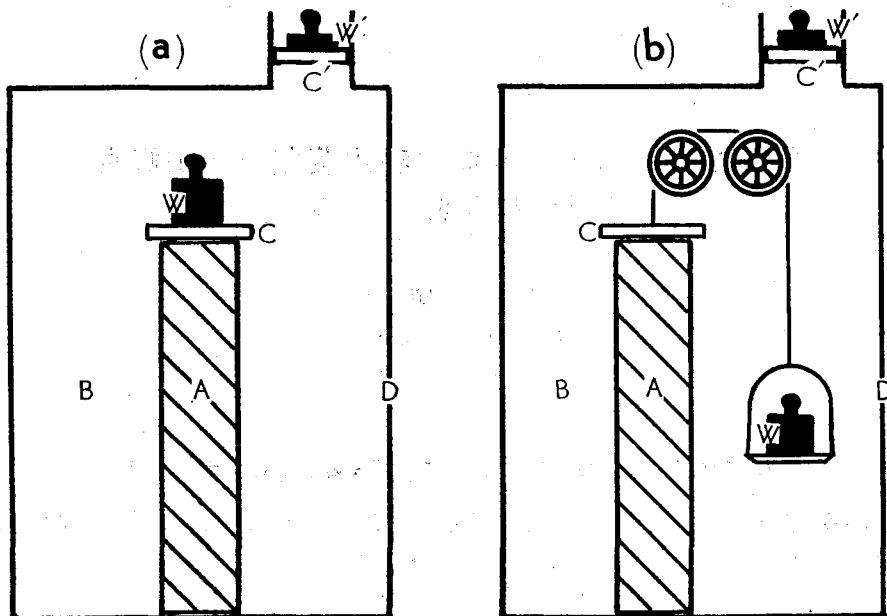
をくわえた温度にくだる。 v_i, v_w は氷、水の比容で、 λ は氷の融解熱である。このばあい、氷にかかる力は水の圧力で、氷のなかの応力状態は、水のなかの応力状態と全くおなじである。氷の応力には切線成分がなく、垂直成分の値は水の圧力の値にひとしい。そのため、氷にも「圧力」があるということができ、化学ポテンシャル

$$\mu = u - Ts + pv \quad (2)$$

が考えられる。そして、氷と水とが熱的につりあうためには、氷と水との化学ポテンシャル μ_i と μ_w とが同じ値でなければならないことが、熱力学によってみちびかれる。 $(u, s$ は物質の単位質量あたりの内部エネルギー、エントロピーで、 p, v は物質の圧力、比容をあらわす。) (1) 式は、氷と水との圧力を、ともに Δp だけかえたとき、なお $\mu_i = \mu_w$ の関係をたもたせるため、温度にあたえるべき変化 ΔT を示す式にほかならない。

しかし、氷は固体なので、切線成分をもつ応力状態、すなわち静水圧以外の外力による応力状態もたもちうる。たとえば、第1図のように、水Bのなかに氷の柱Aをたてると、氷には水による静水圧のほかに、おもりWによる鉛直方向の力がはたらく。その結果、氷の内部の平面の応力は、面が鉛直あるいは水平でないかぎり、かならず切線成分をもつ。このようなばあいには、氷の応力状態を、ただひとつの値できまる性質の「圧力」で定めることはできない。したがって、(2) 式の化学ポテンシャルも氷に対しては考えられず、氷と水との釣合い温度をあたえる(1)式もつかえない。

* 北海道大学低温科学研究所業績第603号



第1図 Aは一様な鉛直応力 σ_w をうける氷の柱。空間Bは、水蒸気または水で満たされる。Cは滑輪で水蒸気または水の圧力を一定にたもつ役をする。

第1図のばあいのつりあい温度に関しては、古く、Riecke¹⁾(1894)の研究があり、ついでWilliamson²⁾(1917)その他が研究をおこなった。Riecke, Williamsonによると、おもりの力が氷の柱に加わっていないときの釣合い温度 T^0 と、くわわっているときの釣合い温度 T との差は

$$\Delta T = T - T^0 = -\frac{T^0}{\lambda} v_i \frac{\sigma_w^2}{2E} \quad (3)$$

であたえられる。氷は、ヤング率 E の等方質弾性体と考えた。 σ_w は、おもり W の重さを、氷の柱の断面積でわったもの、すなわち、おもり W のために生じた鉛直応力である。固体の応力表現の習慣にしたがえば、 σ_w は圧力するとき(第1図(a)のばあい)は負、張力するとき(第1図(b)のばあい)は正である。しかし、 ΔT は、 σ_w^2 に比例するので、 σ_w の正負にはよらない。すなわち、つりあい温度は、第1図の(a)(b)いずれのばあいも、おもりの力のために、おなじ値だけさがる。

うえのばあい、氷の柱は、側面で水と接してつりあいを保っていた。つぎに、氷の柱の側面を不透水性の膜でおおい、柱の上端面にとりつけてある板Cに水の分子を自由に通過させる性質をあたえらる。すると、氷はその上端面で、おもり W による鉛直応力 σ_w をうけながらも、なお空間B内の水とおなじ圧力の水と接触して、熱的つりあいを保つことになる。このばあい、氷の柱の上端面と水とのあいだには熱的つりあい関係はあっても、直接的力学的つりあい関係は存在しない。力学的つりあいは、おもり W の力を介してなりたっている。(まえの、氷の柱が側面で水と接するばあいには、氷の面と水とのあいだに、力学的つりあひも、直

接になりたっていた。) Williamson は、このような状態にある柱の上端面のつりあい温度は、おもり W のために

$$\Delta T = T - T^0 = \frac{T^0}{\lambda} v_i \sigma_w \quad (4)$$

だけ変るという結果に達した。第1図(a)のばあいは、 σ_w が負なので、つりあい温度はさがり(b)のばあいには、逆にあがる。かくしてつりあい温度は、氷の柱が側面で水と接するか、上端面で接するかで、非常にちがうことになる。

板 C に水を自由に通過させる性質をあたえたまま、氷の柱の側面の不透水膜をとりされば氷の柱は上端面と側面とで同時に水にふれる。すると、氷と水とは、つりあい温度のことなる2種類の面で境され、全体としての釣合いはなりたないことになる。ところが、1951年に、Verhoogen³⁾ は、このようなばあいでも釣合い状態が存在するという立場で理論をたてた。静水圧をうける固体に(2)式の形の化学ポテンシャルがあるように、一般の応力状態にあるひずんだ固体にも

$$\mu_v = u - Ts - \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} v - XYv, \quad (5)$$

$$X = \frac{1}{3} \sqrt{(\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)^2},$$

$$Y = \sqrt{(e_2 - e_3)^2 + (e_3 - e_1)^2 + (e_1 - e_2)^2}$$

であたえられる化学ポテンシャルがあるとした。 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ は主応力で、 e_1, e_2, e_3 は主ひずみである。そして、 μ_v が、(2)式の形の液体の化学ポテンシャルとひとしいことが、つりあいの条件であると主張した。一様な応力状態にある固体なら、 μ_v が固体全体にわたって一様である。したがって、液体との境界面上の場所によってつりあい温度がことなることはない。

Verhoogen の理論を第1図のばあいにあてはめると、氷の柱がともに、側面と上端面とで水に接していても、氷全体としてのつりあい温度があり、おもり W によるつりあい温度の変化は

$$\Delta T = \frac{T^0}{3\lambda} v_i \sigma_w \quad (6)$$

であるという結果になる。これは(4)式の ΔT と 1/3 の因子だけちがう。

ひずんだ固体と液体とのつりあいに関しては、現在、このように非常にことなる結果をあたるふたつの理論がある。Verhoogen の新しい理論がでるまでは、Riecke の結果がしばしば用いられた。しかし近く1958年には、Steinmann⁴⁾ が Verhoogen の理論によって、ひずんだ氷が融解点でしめすいろいろな現象を論ずるにいたった。基礎のもっとも確実な熱力学に立ちながら、著しくことなるふたつの理論が生まれるのは、まことに不合理で、すくなくとも一方は誤りであるにちがいない。筆者は古い、Riecke, Williamson の結果が正しいとおもう。しかし、Riecke, Williamson の扱ったのは、特殊な第1図のばあいである。しかも、扱いかたが抽象的数学的にすぎて、理解がむづかしいきらいがある。それで、以下に熱力学の法則の基本的表現そのものをつかう初歩的方法によって、水と一般的外力によってひずんでいる氷と

のつりあい温度，すなわち融解点をもとめることにする。ただし，氷は等方質の弾性体とする。熱力学の演習問題のようなものであるが，筆者の知るかぎりでは，この問題を取りあげた熱力学の教科書はない。そのことから，この試みが，かならずしも無意味ではないといえるであろう。

ひずんだ氷の融解点の問題と同種なものとして，ひずんだ氷の飽和水蒸気圧の問題がある。ひずんだ氷と，ひずまない氷とつりあう水蒸気の圧力にどれほどのちがいがあるか，興味のある問題である。とりあつかいの便利のこともあって，まず飽和水蒸気圧の問題を考える。

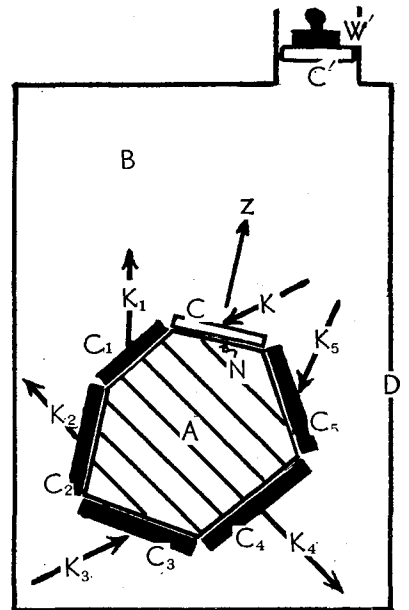
II. 弾性的にひずんだ氷の飽和水蒸気圧

第2図のAは氷のかたまりである。氷は多くの，たがいに連絡のない氷に固着した固体の板C, C₁, C₂, ……でかこまれ，板にかかる外力K, K₁, K₂, ……によって複雑な応力状態におかれてひずんでいる。板Cだけは水蒸気分子を自由に通過させる性質の仮想物質でできているが，ほかの板は水蒸気をとおさない。それで氷は板Cとの接触面Nで，箱Dのなかの空間Bをみたく水蒸気と接して，熱的つりあいを保つ。そのときに水蒸気が示す圧力 p が氷の面Nの飽和水蒸気圧である。このばあい氷の面Nと水蒸気とのあいだに力学的つりあい関係はない。水蒸気は氷の面に圧力 p をおよぼすだけであるが，氷の面自体は p のほかに外力による大きな力をうけている。

しかし，このような事情は決して珍らしいことではない。普通，氷は大気のなかにあり，氷の面には，外力として，水蒸気の圧力よりはるかに大きい空気の圧力もかかる。あとでわかるように，飽和水蒸気圧は氷の「表面応力状態」でさだまる。ひずんだ氷の表面応力状態は一般には，氷の表面上の場所でちがうので，飽和水蒸気圧もまた，場所によってかわる。

第2図の箱Dの右肩のC'は滑栓で，そのうえのおもりW'は水蒸気の圧力 p で支えられている。水蒸気の量が増減すると滑栓C'が上下して，水蒸気の圧力いつも一定な値 p にたもつ。

固体の板C, C₁, C₂, ……の面積を小さくするとともに数をふやして氷をかこみ，外力K, K₁, K₂, ……を加減すれば，氷を任意の応力状態におくことができる。第2図は，このような状態を模型的に表わすものとしよう。すると第2図の面Nの氷の飽和水蒸気圧を定めることができれば，任意の応力状態にある氷の表面上任意の点



第2図 Aは氷のかたまり。C, C₁, C₂, ……は，氷の面に固着した固体の板で，これらに外力K, K₁, K₂, ……がはたらく。空間Bは水蒸気または水でみたくされる。板Cは，水蒸気あるいは水と自由にたおす性質をもつ。Nは板Cと氷との接触面。

での飽和水蒸気圧がもとめられることになる。

ひずんでいない氷の飽和水蒸気圧 p^0 は温度 T の関数として知られている。それで、温度 T のひずんだ氷の面の飽和水蒸気圧 p をさだめるには、 p と、おなじ温度 T での p^0 との差 $\Delta p^0 = p - p^0$ をもとめればよい。実際には、しかし、氷は大気の圧力 P もうけることが多い。そのようなときは大気圧 P はうけて応力状態にはあるが、その他の外力はうけていない氷の飽和水蒸気圧 p^0 を基準にとると便利である。大気による力は静水圧なので、氷の表面応力状態は表面上の場所にかわらない。したがって、 p^0 も表面全体にわたって同一である。 P とともに外力 K, K_1, K_2, \dots をうけている氷の面 N の飽和水蒸気圧 p' と p^0 との差 $\Delta p^0 = p' - p^0$ は、 Δp^0 を定めたあとでもとめることにする。

p^0 は実は、完全な無応力状態の氷の飽和水蒸気圧ではない。 p^0 なる圧力をうけている氷の飽和水蒸気圧である。しかし、 p^0 は非常によわい圧力なので、 p^0 が作用しても氷の状態は完全無応力状態とほとんどかわらない。以後、 p^0 だけをうけている氷の状態は完全無応力状態とみなす。

§1. 予備考察

(a) 熱力学の基本関係

第2図で、氷 A と空間 B をみたま水蒸気とをまとめて系とし、ほかのものは、すべて系外に属するとする。系と系外とのあいだにエネルギーの交換はあるが、物質の交換はない。よってこれは「閉じた系」である。系全体の内部エネルギーを U 、エントロピーを S 、絶対温度を T とする。系に微小な可逆変化がおり、 dW なる仕事が系になされたとすると、熱力学の法則により

$$dU - TdS = dW \quad (7)$$

の関係がなりたつ。 dU, dS は微小可逆変化によって生じた U, S の変化である。ヘルムホルツ自由エネルギー $F = U - TS$ をつかえば、(7)式は

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= dW - SdT \end{aligned} \quad (8)$$

の形にかわる。可逆変化が等温変化ならば、 $dT=0$ なので、 F は dW だけです。

氷の単位質量あたりの内部エネルギー、エントロピー、ヘルムホルツ自由エネルギーを、それぞれ u_i, s_i, f_i ; 水蒸気のを u_g, s_g, f_g とすれば

$$f_i = u_i - Ts_i; \quad f_g = u_g - Ts_g \quad (9)$$

である。 u_i, s_i, f_i は氷の応力状態でちがうので、氷のなかの場所 r の関数である。 u_g, s_g, f_g は空間 B のなかの場所にはよらない。氷の密度を ρ_i 、水蒸気的全質量を m_g とすれば、系全体のヘルムホルツ自由エネルギー F は

$$F = \int_A f_i(\mathbf{r}) \rho_i dv + m_g f_g \quad (10)$$

として表わされる。積分は、第2図の水のある空間 A 全体についてのものである。応力による氷の密度変化は小さい。それで、 ρ_i したがってまた氷の比容 $v_i=1/\rho_i$ も、場所によらず一定とする。(10) 式の関係は、系が閉じているため系に変化がおこってもくずれない。

第2図の水の面 N から、質量 dm のきわめてうすい氷の膜を等温的に蒸発させるとしよう。膜がうすいので、外力 K, K_1, K_2, \dots をかえなければ、氷の応力状態に変化はなく $f_i(\mathbf{r})$ はかわらない。また面 N の表面応力状態 (表面のごく近傍の応力状態の意味) がかわらないので、面 N で氷と接してつりあう水蒸気の圧力にも変化はおこらず、 f_g も不変である。しかし、氷全体の自由エネルギー (以後、ヘルムホルツ自由エネルギーを、単に、自由エネルギーという) は $f_i dm$ だけへる。(ただし、この f_i は、単位質量あたりの自由エネルギーを一般的に示すものとしてではなく、面 N のごく近傍における単位質量あたりの氷の自由エネルギーを示すものとして用いられている。) そして水蒸気全体の自由エネルギーが $f_g dm$ だけです。その結果系全体の自由エネルギー F が

$$dF = (f_g - f_i) dm$$

だけ増大することとなる。系に変化がおこっても、(10) 式の関係が保たれるからである。

さらに、うえの氷の膜の水蒸気への変換が等温的であるだけでなく可逆的におこなわれたとする。そして、そのあいだに系外から系に、 dW の仕事になされたとしよう。すると (8) 式により、うえの dF は dW にも等しくなければならない。よって

$$f_g - f_i = dW/dm \quad (11)$$

の関係がえられる。この関係式は、あとで氷と水蒸気との釣合い条件を定めるものとして頻繁につかわれるが、うえにものべたように f_i が「氷の注目する表面部分のごく近傍における」単位質量あたりの自由エネルギーであることに注意する必要がある。この意味での f_i を、以後、簡単に「表面における氷の自由エネルギー」ということにする。

(b) 単位質量の水、水蒸気の自由エネルギー

(8) 式の関係は、単位質量の水あるいは水蒸についてもなりたつ。それで単位質量の水、水蒸気に等温可逆的に仕事になされれば、 f_i, f_g はその仕事の量だけ大きくなる。氷とつりあう水蒸気は圧力がひくいので理想気体とみなしてよい。そのことから、絶対温度 T で等温可逆的に単位質量の水蒸気の圧力を p^0 から $p = p^0 + 4p^0$ ($|4p^0| \ll p^0$) にかえるには $(RT/M) \ln(p/p^0) = (RT/M)(4p^0/p^0)$ の仕事が必要ながみちびかれる。 M は水蒸気の分子量、 R は気体常数である。それで、単位質量の水蒸気の自由エネルギーが、圧力 p^0 では f_g^0 、圧力 p では f_g であるとすれば

$$f_g - f_g^0 = \frac{RT}{M} \frac{4p^0}{p^0} \quad (12)$$

の関係がなりたつことになる。

無応力の氷に $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}$ の応力を等温可逆的にあたえるには、単位体積あたり

$$w(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}) = \frac{1}{2E}(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) + \frac{1}{2G}(\tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2 + \tau_{xy}^2) - \frac{\nu}{E}(\sigma_y\sigma_z + \sigma_z\sigma_x + \sigma_x\sigma_y) \quad (13)$$

の仕事がある。 E, G, ν は、等方質弾性体とみなす氷のヤング率、剛性率、ポアソン比である。よって、無応力の単位質量の氷の自由エネルギーを f_i^{00} 、応力状態でのものを f_i とすれば

$$f_i - f_i^{00} = v_i w(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}) \quad (14)$$

である。

(c) 大気圧にくわえて外力をうける氷の自由エネルギー

まわり中大気でかこまれて静水圧 P をうける氷の応力は、氷全体にわたって一様に、 $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = -P$ 、 $\tau_{yz} = \tau_{zx} = \tau_{xy} = 0$ である。(垂直応力 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ は圧力のとき負、張力のとき正にとる。)それで、大気でかこまれた氷の単位質量あたりの自由エネルギーを f_i^0 とすれば

$$f_i^0 - f_i^{00} = v_i w(-P, -P, -P, 0, 0, 0)$$

である。大気圧とともに、大気圧とは別な外力も氷にかかるとしよう。外力のためだけによる応力を $\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z, \tau'_{yz}, \tau'_{zx}, \tau'_{xy}$ とすれば $\sigma_x = \sigma'_x - P$ 、 $\sigma_y = \sigma'_y - P$ 、 $\sigma_z = \sigma'_z - P$ 、 $\tau_{yz} = \tau'_{yz}$ 、 $\tau_{zx} = \tau'_{zx}$ 、 $\tau_{xy} = \tau'_{xy}$ である。よって、この状態での氷の単位質量の自由エネルギーを f_i とすれば

$$f_i - f_i^{00} = v_i w(\sigma'_x - P, \sigma'_y - P, \sigma'_z - P, \tau'_{yz}, \tau'_{zx}, \tau'_{xy})$$

となる。この式からまえの式をひくと

$$\begin{aligned} f_i - f_i^0 &= v_i u(\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z, \tau'_{yz}, \tau'_{zx}, \tau'_{xy}; P) \\ u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; P) &= w(\sigma'_x - P, \sigma'_y - P, \sigma'_z - P, \tau'_{yz}, \tau'_{zx}, \tau'_{xy}) \\ &\quad - w(-P, -P, -P, 0, 0, 0) \\ &= \frac{1}{2E}(\sigma'^2_x + \sigma'^2_y + \sigma'^2_z) + \frac{1}{2G}(\tau'^2_{yz} + \tau'^2_{zx} + \tau'^2_{xy}) \\ &\quad - \frac{1-2\nu}{E}(\sigma'_x + \sigma'_y + \sigma'_z)P - \frac{\nu}{E}(\sigma'_y\sigma'_z + \sigma'_z\sigma'_x + \sigma'_x\sigma'_y) \end{aligned} \quad (15)$$

なる関係がえられる。

§2. 一般的応力状態にある氷の飽和水蒸気圧

第2図で、温度 T を一定にたもったまま、滑栓 C' のうえのおもり W' の重さをきわめてわずか減らすと、水蒸気の圧力がきわめてわずかくたり、氷の表面 N から水蒸気がきわめてゆっくり蒸発して滑栓 C' をおしあげる。質量にして dm だけ蒸発したのち、 W' をもとの重さにもどして、つりあい状態にかえすとしよう。この蒸発による質量 dm の氷の水蒸気への変換は水蒸気の圧力が、つりあいの圧力よりきわめてわずか低い状態でおこるので、準静的で可逆的である。それで、前節でもとめたつりあい条件、

$$f_g - f_i = dW/dm \quad (16)$$

の関係がなりたつ。 f_i は表面Nにおける氷の自由エネルギーで、 dW はこの変換のあいだに氷と水蒸気との系に系外からなされた仕事である。

(a) 基準状態でのつりあい条件

まず、外力 K, K_1, K_2, \dots がなく、無応力の氷 A が、単に圧力 p^{00} の水蒸気でかこまれている基準状態での (16) 式の形をもとめよう。水蒸気の比容を v_g^{00} とすると、水蒸気の体積は氷の可逆的蒸発により $v_g^{00} dm$ だけです。それで、水蒸気は系外に属するおもり W' をおしあげて $p^{00} v_g^{00} dm$ の仕事をしようとする。しかし、同時に氷の体積が $v_i dm$ だけへるので、この分の体積は無効となり、水蒸気が W' におこなう仕事は $p^{00}(v_g^{00} - v_i) dm$ となる。(これを W' がなす仕事とみれば $-p^{00}(v_g^{00} - v_i) dm$ である。) 系が系外になす仕事はこれだけである。ほかに系外から系になされる仕事もない。(氷の体積がへるので水蒸気は $p^{00} v_i dm$ の仕事もする。しかしこれは系内での仕事である。) かくして系外からなされる仕事 dW はおもり W' が水蒸気になす仕事 $-p^{00}(v_g^{00} - v_i) dm$ となり、このときの f_i, f_g の値を f_i^{00}, f_g^{00} とすれば、(16) 式は

$$f_g^{00} + p^{00} v_g^{00} = f_i^{00} + p^{00} v_i \quad (17)$$

の形になる。これが、基準状態でのつりあい条件をあたえる。

f_i^{00} は「表面Nにおける氷の自由エネルギー」である。しかし、いまのばあい単位質量あたりの氷の自由エネルギーは、氷の内部でも表面でも一様に f_i^{00} である。それで、 f_i^{00} を氷の内部の自由エネルギーとしても、(17) 式はそのままなりたつ。すると(17)式は、第I章の(2)式で表わされる化学ポテンシャルが、氷と水蒸気とであい等しいという条件 $\mu_i = \mu_g$ になる。

(b) 外力があるときのつりあい条件

つぎに外力 K, K_1, K_2, \dots が作用して、氷が弾性応力状態にあるときの(16)式の形をもとめる。氷と面Nでつりあう水蒸気の圧力 p が p^{00} とはちがうので、 W' の重さは基準状態のときとは異なる。系になされる仕事としては、おもり W' が水蒸気になす仕事 $-p(v_g - v_i) dm$ に、板Cにかかる外力 K が氷に対しておこなう仕事 dW_K がくわわる。その点で、まえの(a)のばあいとちがう。 v_g は、いまのばあいの水蒸気の比容をあらわす。

外力のため氷はひずみ、応力をもつようになるが、 dW_K は、つぎのように、面Nにおける氷の法線応力 σ_z によってあたえられる。面Nの外むきの法線にそって座標軸 z を、面N内にたがいに直角に x, y 軸をとる。面Nのごく近傍における氷の応力成分を $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}$ とする。面Nの面積を A 、板Cにかかる外力 K の x, y, z 成分を K_x, K_y, K_z とすると、板Cが力学的につりあうために

$$K_x = A\tau_{zx}, K_y = A\tau_{yz}, K_z = A\sigma_z$$

の関係がある。氷の蒸発によって、面Nが δ だけ氷の内部にむかって後退したとしよう。それにとまって板Cもうごくが、板Cは氷に固着しているのでうごく方向は面Nの法線に沿う。(このことについては、第IV章の(b)項で、くわしく論議する。) それで、 K_x, K_y は仕事をせず、 K_z だけが $-K_z\delta = -A\sigma_z\delta$ の仕事をする。(z軸は面Nの外むき法線にそってとったが、

δ は内むき法線方向の移動距離である。それで、 K_z のなす仕事は、負号をつけた $-K_z \delta$ で表わさなければならない。) よって、外力のなす仕事 dW_K は $-A\sigma_z \delta$ にひとしく、 $A\delta = v_i dm$ の関係をつかうと、

$$dW_K/dm = -\sigma_z v_i$$

がえられる。このように、 dW_K/dm は、面 N における応力成分のうちの垂直成分 σ_z だけでさだまる。ほかの応力成分は dW_K/dm に関係しない。

dW_K/dm に、おもりに W' による仕事によるものを加えると、 $dW/dm = -p(v_g - v_i) - \sigma_z v_i$ となる。よって、外力の作用するときの(16)式は

$$f_g + pv_g = f_i + pv_i - \sigma_z v_i \quad (18)$$

の形をとる。これが、外力のために氷がひずんだばあいの釣合い条件である。

氷の各部分で応力状態がちがうので、氷の自由エネルギーも氷の各部分でちがう。それで、(18)式の f_i は、(17)式の f_i^0 とはちがい、元来の「面 N における氷の自由エネルギー」の意味にとらなければならない。しかし、外力が静水圧 P をあたえるような特殊のものなら、応力状態は氷全体にわたって一様で、面 N が氷の表面上どこにあっても、 $\sigma_z = -P$ である。それで、(18)式は

$$f_g + pv_g = f_i + (p + P)v_i \quad (18')$$

となる。 $p + P$ は氷の圧力である。よって、外力があっても、それが静水圧であるときは、 $\mu_g = \mu_i$ が釣りあい条件となる。

(c) Δp^{00} の決定

おなじ温度での、無応力の氷の飽和水蒸気圧 p^{00} と、ひずんだ氷の表面部分の飽和水蒸気圧 p との差 $\Delta p^{00} = p - p^{00}$ をもとめるには、まず、それぞれの氷と水蒸気との釣りあい条件をあたえる(17)式と(18)式との差をつくる。そして、そこに現われる $f_g - f_g^0$ 、 $f_i - f_i^0$ を(12)式、(14)式でおきかえればよい。そのばあい、水蒸気が理想気体であるためになりたつ関係 $pv_g = p^{00} v_g^0$ をつかう。さらに、 $v_i \Delta p^{00}$ を $(RT/M)(\Delta p^{00}/p^{00})$ に対して省略する。なぜならば、 RT/Mp^{00} は v_g^0 で、 $v_i \ll v_g^0$ だからである。すると、もとめる Δp^{00} が

$$p - p^{00} = \Delta p^{00} = \frac{M}{RT} p^{00} v_i \{w(\sigma_x, \dots, \tau_{xy}) - \sigma_z\} \quad (19)$$

としてえられる。 $w(\sigma_x, \dots, \tau_{xy})$ は(13)式であたえられる関数で、 $\sigma_x, \sigma_y, \dots, \tau_{xy}$ は、面 N のごく近傍での氷の応力成分である。 z 軸は面 N の外むきの法線と一致するようにとった。よって、 σ_z は面 N の法線応力で、それが圧力のとき σ_z は負、張力のときは正である。

以上、第2図をつかって(19)式をみちびいたが、第2図では、現実にはありえない性質をもつ板 C を考えている。しかし、えられた(19)式によると、 Δp^{00} は氷の表面の応力状態だけできまる。板 C があってもなくても、表面の応力状態さえおなじなら、おなじである。したがって、(19)式の結果は、板 C が存在しない実際のばあいにつかっても、さしつかえない。板 C は

理論の便宜上つかつたものにすぎない。

(19) 式をみちびくにあたっては (12) 式をつかつたので、 $|4p^{00}| \ll p^{00}$ と仮定したことになる。よって得られた $4p^{00}$ がこの仮定に矛盾しないことを確かめる必要がある。氷は弾性体としてるので、応力成分 $\sigma_x, \sigma_y, \dots, \tau_{xy}$ には弾性限界 b 以下の値しかゆるされない。したがって、(19) 式右辺かっこ内第 1 項 w の値は、(13) 式により、大きくなったとしても b^2/E の程度にとどまる。氷の弾性限界 b は明確にきめられていないが、かりに大きく $b=100 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ としてみよう。(kg* は kg-重である。) それでも、 E が $10^4 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ 以上はあるので、 b^2/E は $1 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ の程度にしかならない。これに対し、(19) 式右辺かっこ内第 2 項 $-\sigma_z$ の最大値は $b=100 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ である。よって、(19) 式右辺かっこ内の最大値は $-\sigma_z$ の最大値 $100 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ とおなじと考えてよい。一方、氷の比容 v_i は $1.09 \text{ cm}^3/\text{gr}$ である。また M/RT は、 $T=273^\circ \text{K}$ とすると、 $7.8 \times 10^{-4} \text{ gr}/\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^*$ である。それゆえ、 $|4p^{00}|$ は、 $100 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ という大きな応力を考えたとしても、 p^{00} の 1/10 をこえない。したがって、はじめの仮定は満されているといえる。(ここでは氷を等方質とみている。多結晶氷を考えているわけである。多結晶氷の弾性限界は、単結晶氷のより大きいではあろうが、若浜五郎⁵⁾の実験結果によると、単結晶氷の弾性限界の値は $0.2-0.5 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ をこえない。これからみて、多結晶氷の弾性限界を、うえのように、 $100 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ とするのは、過大なみつもりといわなければなるまい。それにもかかわらず、 $|4p^{00}| < p^{00}$ の関係がなりたつわけである。)

§3. 大気圧 P とともに、外力 K, K_1, K_2, \dots が はたらく氷の飽和水蒸気圧

実際には、氷に、つねに、大気圧 P がかかっている。それで、外力をうけて複雑な応力状態にある氷の飽和蒸気圧を考えるにしても、おなじく外力ではあるが大気圧だけをうけている氷の飽和蒸気圧 p^0 を基準にとると、便利なことが多い。

第 2 図で、外力 K, K_1, K_2, \dots を大気が板 C, C_1, C_2, \dots にくわえる垂直力にとれば、以下のように、(19) 式により p^0 がきめられる。外力 K, K_1, K_2, \dots は氷に静水圧 P をかけるので、氷の応力状態は圧力 P の流体の応力状態と全然ちがわない。応力状態は、表面もふくめて、氷全体にわたって一様である。それで、水蒸気を通過させる板 C を、氷の表面のどこにおいても、 $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = -P, \tau_{yz} = \tau_{zx} = \tau_{xy} = 0$ となり、 p^0 は表面上の場所には無関係に、(19) 式によって

$$p^0 - p^{00} = \frac{M}{RT} p^{00} v_i \{w(-P, -P, -P, 0, 0, 0) + P\} \quad (20)$$

で与えられる。

つぎに、第 2 図で、外力 K, K_1, K_2, \dots を、大気圧 P とは別にはたらく外力とする。 K, K_1, K_2, \dots だけによって面 N のごく近傍につくられる応力成分を $\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z, \tau'_{yz}, \tau'_{zx}, \tau'_{xy}$ で表わせば、 $\sigma_x = \sigma'_x - P, \sigma_y = \sigma'_y - P, \sigma_z = \sigma'_z - P, \tau_{yz} = \tau'_{yz}, \tau_{zx} = \tau'_{zx}, \tau_{xy} = \tau'_{xy}$ となり、飽和水蒸

気圧 p' は, (19) 式により

$$p' - p^{00} = (M/RT) p^{00} v_i \{w(\sigma'_x - P, \sigma'_y - P, \sigma'_z - P, \tau'_{yz}, \tau'_{zx}, \tau'_{xy}) - \sigma'_z + P\} \quad (21)$$

であたえられる。かくして, 目的とする $\Delta p^0 = p' - p^0$, すなわち, 大気圧 P だけをうけている氷の飽和水蒸気圧 p^0 を基準としたひずんだ氷の表面部分の飽和水蒸気圧が, (21) 式と (20) 式との差をとることにより,

$$p' - p^0 = \Delta p^0 = (M/RT) p^0 v_i \{u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; P) - \sigma'_z\} \quad (22)$$

としてえられる。 $u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; P)$ は, §1 の (c) 項で (15) 式としてもとめた $\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}, P$ の関数である。

大気圧 P は $1.03 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ である。(20) 式の w の値は P^2/E の程度であるが, E が $3 \times 10^4 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ 以上という大きな値なので, w は右辺かつ内第2項の P に対して省略される。それで, (20) 式は $p^0 - p^{00} = (M/RT) p^{00} v_i P$ とかかれるが, まえに示した $T = 273^\circ\text{K}$ での (M/RT) の値をつかうと, $p^0 - p^{00}$ は $p^{00} \times 8 \times 10^{-4}$ という極めて小さなものであることがわかる。(22) 式の右辺の p^0 は, 元来 p^{00} であるべきである。しかし, p^0 を基準にとる今のばあいは, p^{00} と p^0 との差の小さいことを利用して, p^{00} を p^0 におきかえた方が便利である。

§4. 氷にかかる外力が特殊なばあいの氷の飽和水蒸気圧

特殊な外力のほかに大気圧も氷にはたらいっていると, 大気圧だけが作用するときの飽和水蒸気圧 p^0 と, 特殊な外力もはたらくときの飽和水蒸気圧 p' との差 $\Delta p^0 = p' - p^0$ を考える。 E, G, ν, v_i は, それぞれ, 氷のヤング率, 剛性率, ポアソン比, 比容である。

(a) 第1図のばあい

前節 §3 でのべたように, 氷にかかる力が静水圧ならば, 氷の応力状態は一様で, 飽和水蒸気圧は氷の表面上の場所かわらない。第1図のばあひも, 応力状態は一様である。しかし外力が静水圧でないため, 飽和水蒸気圧は, 氷の柱の側面と上端面とでちがう。

おもりの W によって, 氷の柱の水平断面にあらわれる法線応力を σ_w とすると, $\sigma_w = \pm (W/A)$ である。 W はおもりの重量, A は氷の柱の水平断面積である。第1図(a)のばあひは, σ_w が圧力なので, $\sigma_w = -(W/A)$ であり, (b)のばあひは, 張力なので, $\sigma_w = +(W/A)$ である。

(i) 柱の上端面の板 C が水蒸気を通させず, 柱の側面で氷が水蒸気とつりあうばあひ。第2図の面 N が柱の側面になり, 外力 K がないばあひにあたる。側面の法線は水平面内にあるので, z 軸も水平面内にある。 x 軸を鉛直にとると, $\sigma'_x = \sigma_w, \sigma'_y = \sigma'_z = \tau'_{yz} = \tau'_{zx} = \tau'_{xy} = 0$ である。よって, (15) 式と (22) 式とから

$$\Delta p^0 = \frac{M}{RT} p^0 v_i \left(\frac{1}{2E} \sigma_w^2 - \frac{1-2\nu}{E} \sigma_w P \right) \quad (23)$$

がえられる。 $|\sigma_w| \gg P$ ならば

$$\Delta p^0 = \frac{M}{RT} p^0 v_i \frac{\sigma_w^2}{2E} \quad (23')$$

で、 σ_w の正負にかかわらず、すなわち、第1図の(a)のばあいにも(b)のばあいにも、飽和水蒸気圧はおなじ値だけのぼる。

(ii) 氷の柱の側面が水蒸気をとおさない膜でおおわれ、板Cに水蒸気を自由にとおす性質があるばあい。氷の柱は、上端面だけで水蒸気と接してつりあいをたもつ。第2図の面Nが柱の上端面にあたるばあいで、 z 軸は鉛直である、 $\sigma'_x = \sigma'_y = 0$ 、 $\sigma'_z = \sigma_w$ 、 $\tau'_{yz} = \tau'_{zx} = \tau'_{xy} = 0$ なので

$$4p^0 = \frac{M}{RT} p^0 v_i \left(\frac{1}{2E} \sigma_w^2 - \frac{1-2\nu}{E} \sigma_w P - \sigma_w \right) \quad (24)$$

となるが、右辺かっこ内の第1、第2項は第3項に対して省略され

$$4p^0 = -\frac{M}{RT} p^0 v_i \sigma_w \quad (24')$$

の関係がえられる。 $\sigma_w < 0$ である第1図(a)のばあいには飽和水蒸気圧はのぼり、(b)のばあいにはくだる。板Cには水蒸気をとおす性質があり、柱の側面に水蒸気をとおさない膜がなければ氷と水蒸気との釣合いはなりたたない。(24)式の $4p^0$ は(23)式の $4p^0$ にくらべ、絶対値がはるかに大きい。よって、第1図(a)のばあいには、上端面の飽和水蒸気圧が側面のよりもたかく、水蒸気が上端面で蒸発し側面で凝結する。(b)のばあいは、側面の蒸気圧の方がたかく、側面が蒸発し、上端面に水蒸気の凝結がおこる。

(b) ひずんだ氷の自由表面の飽和水蒸気圧

第1図の氷の柱の側面がひとつの例であるが、外力のためひずんだ氷の表面でも、自由表面になっている部分は大気圧しかうけない。したがって、 $\sigma'_z = \tau'_{yz} = \tau'_{zx} = 0$ で、

$$4p^0 = \frac{M}{RT} v_i p^0 \left\{ \frac{1}{2E} (\sigma_x'^2 + \sigma_y'^2) + \frac{1}{2G} \tau_{xy}'^2 - \frac{1-2\nu}{E} (\sigma'_z + \sigma'_y) P - \frac{\nu}{E} \sigma'_x \sigma'_y \right\} \quad (25)$$

となる。一般には、 σ'_z 、 σ'_y 、 τ'_{xy} が自由表面の場所によってかわり、その結果、飽和蒸気圧も場所によってかわる。それで、氷が自由表面だけで水蒸気と接するばあいでも、氷と水蒸気との釣合いはなりたたない。自由表面のある部分では水蒸気が蒸発しある部分では凝結する。しかし、 $\sigma'_z = 0$ のため、 $4p^0$ が非常に小さく、この蒸発凝結は非常に緩漫にしかおこりえない。筆者は、(25)式であたえられる $4p^0$ をつかって、外力をうけた積雪を構成する立体網目状の氷の表面の蒸発凝結を定量的に論じ、それが極端に緩漫なものであることを示した⁶⁾。

(c) 表面張力による飽和水蒸気圧の変化

氷の自由表面の平均曲率半径を r とすると、表面に垂直に、氷の内部にむかって、単位面積あたり、 $2a/r$ の力がはたらく。 a は氷の表面張力である。(表面の法線をふくみ、たがいに直角に立つふたつの平面と表面とが切りあって作る曲線の曲率半径を r_1 、 r_2 とすれば、 $(2/r) = (1/r_1) + (1/r_2)$ である。) よって、 $\sigma'_z = -2a/r$ 、 $\tau'_{yz} = \tau'_{zx} = 0$ となる。 r が表面上の場所でちがうので、表面張力による力は静水圧ではなく、別な外力は作用しないとしても、氷の応力状態は複雑である。しかし、一般に、 σ'_x 、 σ'_y 、 τ'_{xy} が σ'_z よりはるかに大きな値をとることはないであろう。それで、このばあいの $4p^0$ は、 E の値が非常に大きいために(22)式の右辺かっこ内第1項

が省略され、

$$\Delta p^0 = \frac{M}{RT} p^0 v_i \frac{2\alpha}{r} \quad (26)$$

の形をとる。つりあい状態はありえず、自由表面のうち、曲率の大きいところ (r が正で小さいところ。突起部の表面がその例である。) では飽和水蒸気圧が高く氷は蒸発し、曲率の小さいところ (r が正で大きいか、または、負のところ。凹んだ表面部分がその例である。) には水蒸気が凝結する。この表面張力による氷の蒸発、凝結は、雪や霜の結晶の形の時間的変化を説明するのに、定性的な意味で、しばしば用いられてきた。しかし、筆者は、(26) 式の Δp^0 をつかって定量的に論じた結果、実際に観察される氷の結晶の形の変化速度にくらべ、はるかに小さい変化速度しか導きえないことを示した⁹⁾。したがって、雪や霜の結晶を变形させる原因としては、表面張力以外に、なにかがあるにちがいない。

(d) 圧縮力または伸張力による多結晶氷の結晶粒界移動

第3図で、 A_1, A_2 は氷の単結晶で、 A_1 の結晶主軸は鉛直方向に対して角 θ_1 、 A_2 ののは角 θ_2 かたむいている。B は A_1 と A_2 とのあいだにおいた固体の板で、空気も水蒸気も自由に通過させる性質をもつ。C は A_1 の下部と A_2 の上部とともに板 B をとりまく輪で、水蒸気はとどめるが空気は自由に通過させる。このようにすると、板 B のなかの水蒸気は A_1 の下面と A_2 の上面とは接するが、外部とは絶縁される。しかし、外部の空気は B 内に自由にはいって A_1 の下面、 A_2 の上面に大気圧 P をおよぼすので、 A_1 も A_2 も静水圧 P をうける。

氷の結晶のヤング率 E は、圧縮あるいは伸張方向と結晶主軸とのなす角 θ の関数で、 $E(\theta) = 1/\{s_{11} \sin^4 \theta + s_{33} \cos^4 \theta + (2s_{13} + s_{44}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta\}$ によって表わされる。 $s_{11}, s_{33}, s_{13}, s_{44}$ は六方晶系に属する氷の結晶の弾性係数である。いま、氷の単結晶 A_1, A_2 を鉛直に圧縮あるいは伸張して、水平断面に σ_w なる垂直応力をあたえたとし、 A_1, A_2 の鉛直方向のヤング率を $E(\theta_1) = E_1, E(\theta_2) = E_2$ としよう。すると、 A_1 の下面、 A_2 の上面は第1図の氷の柱の上端面とおなじ状態におかれるので、(a) 項の (24) 式により、 A_1 の下面の飽和水蒸気圧は

$$(\Delta p^0)_1 = \frac{M}{RT} p^0 v_i \left(\frac{1}{2E_1} \sigma_w^2 - \frac{1-2\nu}{E_1} \sigma_w P - \sigma_w \right)$$

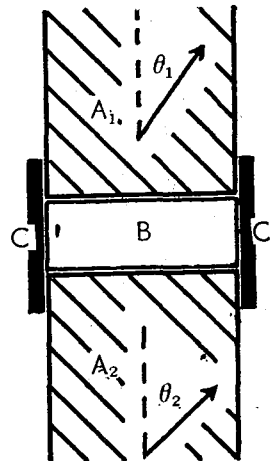
だけ、 A_2 の上面の飽和水蒸気圧は

$$(\Delta p^0)_2 = \frac{M}{RT} p^0 v_i \left(\frac{1}{2E_2} \sigma_w^2 - \frac{1-2\nu}{E_2} \sigma_w P - \sigma_w \right)$$

だけ、大気圧 P のみをうける氷の飽和水蒸気圧より大きくなる。

よって、 $\sigma_w \gg P$ ならば、 A_1 の下面と A_2 の上面との飽和水蒸気圧の差 Δp は

$$\Delta p = (\Delta p^0)_1 - (\Delta p^0)_2 = \frac{M}{RT} p^0 v_i \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right) \frac{\sigma_w^2}{2} \quad (27)$$



第3図 A_1, A_2 はそれぞれ矢印の方向に結晶主軸をもつ氷の単結晶。B は水蒸気または水を自由にとおす固体の板。

となる。 $E_1 < E_2$ としても、一般性はうしなわれない。すると、 $4p > 0$ で、 A_1 の下面のほうが A_2 の上面より飽和水蒸気圧がたかく、水蒸気が A_1 の下面からは蒸発し A_2 の上面に凝結する。その結果、単結晶 A_1 の下面も単結晶 A_2 の上面も、ともに、上の方に移動する。 $4p$ は σ_w^2 に比例するので、単結晶 A_1, A_2 にかかる力が圧縮力か伸張力かの別は、この移動に影響しない。

このことに、板Bの厚さは無関係である。板Bが無限にうすくなっても、上のことはそのままいえる。それで、中間に板Bがなく、直接ふたつの単結晶 A_1, A_2 が接触していても、 A_1 と A_2 との境界面は上のほうへ、すなわち、ヤング率の小さい結晶のほうに移動するはずである。

積雪を構成する氷は複雑な立体的網目組織をもち、多くの単結晶領域にわかれている⁷⁾。若浜は、積雪の薄片を圧縮しつつ顕微鏡で観察して、ふたつの単結晶領域の境界が、ときに移動することを直接にたしかめた。移動する境界のうちから、応力状態が第3図のものに近いものを選ぶことができる。そのような境界で接するふたつの単結晶の結晶主軸をさだめて θ_1, θ_2 をもとめたところ、境界の移動の方向が、上にのべた方向と一致することが知られた⁸⁾。

前項(c)までは氷を等方質と考えたのに対し、この項(d)では氷を結晶とし、しかも、等方質とした氷についてえた(24)式を利用した。結局単結晶 A_1 をヤング率 E_1 の等方質の氷、単結晶 A_2 をヤング率 E_2 の等方質の氷としてあつかったことになる。しかしこれはさしかえない。結晶であっても、等方質であっても、 A_1, A_2 の応力状態はおなじで、飽和水蒸気圧もおなじになるからである。

III. ひずんだ氷の融解点

第II章では外力をうけて一般的応力状態にある氷の飽和水蒸気圧と、おなじ温度で外力をうけていないか、または、外力としては大気圧のみをうけている氷の飽和水蒸気圧との差 $4p^0, 4p^0$ をもとめた。水蒸気の状態は、温度 T と圧力 p とだけできまる。それで、温度一定の条件のもとに氷に外力がかかり釣合い条件に変化がおこれば、水蒸気の圧力 p に変化がなければならぬ。 $4p^0, 4p^0$ は、この圧力の変化であった。

氷の状態もまた温度 T と圧力 p_w とだけできまる。それゆえ、氷と水とにつりあいを保たせたまま氷に外力をかけたばあい、 T を一定にしておくなら、 p_w がある値 $4p_w$ だけかわる。 $4p_w$ は、第II章の方法と形式的におなじ方法でさだめられる。一方、 T ではなく p_w を一定にしておくなら、 T にある変化 ΔT がおこる。すなわち、氷の融解点が ΔT だけかわる。氷と水とのばあいは、氷と水蒸気とのばあいとちがって、 $4p_w$ よりも ΔT のほうが、實際上、重要である。それで、この章では ΔT をもとめることとする。

ΔT を、正確な意味でいうと、つぎのようになる。氷と水とが、ともに圧力 p_w をうけて熱的につりあう温度を T^0 とする。氷と水とは力学的にも直接つりあって、 p_w と T^0 とは、たがいに独立ではなく、一定の関係でむすばれる。つぎに、圧力はおなじ p_w の水と、圧力 p_w のほかに外力をうけてひずんだ氷との釣合い温度を T とする。このばあい、氷と水とは直接な力

学的つりあい関係にはなく、外力の仲介によって力学的つりあいが保たれる。 $4T$ は、 T と T^0 との差 $4T = T - T^0$ である。 $4T$ がこの意味のものであることを示すために、以後、 $4T^0$ とかくことにする。あとでのべるように、 $4T^0$ は、ひずんだ氷の表面上の場所によってちがう。

$4T^0$ に対して、融解点の変化という言葉をつかうのは、必ずしも正しくない(この節の(c)項参照)。しかし、簡単であるから上の意味に解するとして、ときに、この言葉をつかうこととする。

この章の方法は、氷と水蒸気とのばあいにもあてはめられる。すると、水蒸気の圧力を一定にたもって氷に力をかけたばあいの、釣合いを保つに必要な温度変化が与えられる。

§5. 一般的応力状態にある氷の融解点

第2図のAは氷で、箱Dのなかの空間Bは圧力 p_w の水で満たされているとする。氷と水とを系とすると、これは閉じた系である。外力 K, K_1, K_2, \dots のはたらく板 C, C_1, C_2, \dots はCをのぞいたほかは水をとおさない。板Cだけは水の分子を自由に通過させる性質をもつ仮想固体の板であるとする。すると氷は、氷と板Cとの接触面Nで圧力 p_w の水と接し、つりあいを保つ。滑栓C'のうえのおもり W' は水の圧力 p_w で支えられている。氷に外力をかけるばあいもかけないばあいも、 p_w はおなじとするので、第II章のときのように、 W' の目方を、ばあいによって変える必要はない。

(a) つりあいの条件

$4T^0$ をさだめる方法は、第II章で $4p^0, 4p^0$ をさだめた方法と、形式的にはおなじである。まず、氷と水とが絶対温度 T^0 (氷が水の圧力 p_w だけをうけているときの温度)あるいは T (氷が p_w のほかに外力 K, K_1, K_2, \dots をうけているときの温度)でつりあっているとき、温度をきわめてわずかにあげて、質量 dm の氷を、面Nで、可逆的に融解させて水にかえる。すると、融解のあいだに系外から系になされた仕事と、単位質量あたりの氷、水の自由エネルギーとの関係が、第II章のばあいと同様にして、温度 T^0, T のばあいに対して、それぞれ、えられる。すなわち、温度 T^0 のときの単位質量の氷、水の自由エネルギーを f_i^0, f_w^0 ; 系外からなされた仕事を dW^0 とすれば

$$f_w^0 - f_i^0 = dW^0/dm \quad (16')$$

であり、温度 T のときのものを f_w, f_i, dW とすれば

$$f_w - f_i = dW/dm \quad (16'')$$

である。ただし、 f_i と f_i^0 は、面Nのごく近くでの、単位質量あたりの氷の自由エネルギーである。

温度 T^0, T での氷、水の比容を $v_i^0, v_i; v_w^0, v_w$ とすると、第II章のばあいと同様にして、 $dW^0/dm = -p_w(v_w^0 - v_i^0)$ 、 $dW/dm = -p_w(v_w - v_i) - \sigma'_z v_i$ であることがわかる。 σ'_z は、外力 K, K_1, K_2, \dots が面Nにつくる応力の垂直成分である。よって、(16')(16'')式は

$$f_w^0 + p_w v_w^0 = f_i^0 + p_w v_i^0 \quad (28)$$

$$f_w + p_w v_w = f_i + p_w v_i - \sigma'_z v_i \quad (29)$$

の形になる。これが、氷と水とのばあいの釣合い条件であるが、形式的には、氷と水蒸気とのばあいの釣合い条件とおなじである。(28)式は $\mu_w = \mu_i$ とかくことができる。

氷も水も熱膨脹係数は小さい。それで、微小な温度差 $\Delta T^0 = T - T^0$ による比容の変化は無視して、 $v_i = v_i^0$, $v_w = v_w^0$ としよう。すると、(28)式と(29)式との差をとって

$$f_w - f_w^0 = f_i - f_i^0 - \sigma'_z v_i \quad (30)$$

の関係がえられる。

(b) $f_w - f_w^0$, $f_i - f_i^0$ の値

(30)式の単位質量あたりの自由エネルギーの差 $f_w - f_w^0$, $f_i - f_i^0$ を、具体的な形になおせば、目的の ΔT^0 がえられる。しかし、このばあいの自由エネルギーの差は、第II章でもとめたものと、形式的にもおなじではない。

z 軸を面 N の外むき法線方向にとったとき、面 N での氷の応力成分が $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}$ であらわされるとすれば、氷が水の圧力 p_w だけをうけているときには

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = -p_w, \quad \tau_{yz} = \tau_{zx} = \tau_{xy} = 0 \quad (31)$$

である。また外力 K, K_1, K_2, \dots によって面 N につくられる応力成分を $\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z, \tau'_{yz}, \tau'_{zx}, \tau'_{xy}$ とすると、外力とともに圧力 p_w をうける氷の応力成分は

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sigma'_x - p_w, & \sigma_y &= \sigma'_y - p_w, & \sigma_z &= \sigma'_z - p_w \\ \tau_{yz} &= \tau'_{yz}, & \tau_{zx} &= \tau'_{zx}, & \tau_{xy} &= \tau'_{xy} \end{aligned} \quad (32)$$

であたえられる。

f_i^0 は、温度 T^0 で(31)式の応力をもつ単位質量の氷の自由エネルギー、 f_i は温度 $T = T^0 + \Delta T^0$ で(32)式の応力をもつ単位質量の氷の自由エネルギーである。 ΔT^0 は小さな温度差で、 $\Delta T^0 \ll T^0$ であると仮定している。したがって、単位質量の氷が温度 T^0 、応力(31)の状態から温度 T 応力(32)の状態に可逆的にうつるあいだに外からなされる仕事 dw_i と、 f_i^0, f_i とのあいだには、(8)式の一般関係によって

$$f_i - f_i^0 = dw_i - s_i^0 \Delta T^0 \quad (33)$$

がなりたつ。 s_i^0 は、温度 T^0 、応力状態(31)での単位質量の氷のエントロピーである。もし、この可逆変化に温度変化がともなわなければ、 dw_i は、第II章でもおなじく、(15)式によって

$$dw_i = v_i u(\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z, \tau'_{yz}, \tau'_{zx}, \tau'_{xy}; p_w) \quad (34)$$

であたえられる。しかし、今のばあいは、可逆変化のあいだに温度が変わるので、関数 $u(\sigma'_x, \dots; p_w)$ にふくまれる弾性係数 E, G, ν がかわる。そのため、 dw_i は弾性係数を一定であるとしてもとめた(34)式と、厳密にはおなじでない。しかし山地、黒岩が示したように、氷のヤング率

E は温度低下とともに増大はするが、その増大率 $-(dE/dT)/E$ は $10^{-3}/^{\circ}\text{K}$ という小さなものである。それで、微小な温度変化 ΔT° による弾性係数の変化は無視され、 dw_i は、第 II 章でと同様 (34) 式であたえられることになる。かくして、(33), (34) 式から

$$f_i - f_i^{\circ} = v_i u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; p_w) - s_i^{\circ} \Delta T^{\circ} \quad (35)$$

がえられる。

f_w° と f_w とは、圧力 p_w の単位質量の水の、温度 T° と T とにおける自由エネルギーであるが、 p_w を一定にしたまま温度を T° から T まで可逆的にかえるとき、仕事はなされない。それゆえ、圧力 p_w 、温度 T° の単位質量の水のエントロピーを s_w° とすれば、

$$f_w - f_w^{\circ} = -s_w^{\circ} \Delta T^{\circ} \quad (36)$$

である。実は、氷でも水でも、温度を ΔT° かえると熱膨脹のため比容が $\beta v \Delta T^{\circ}$ だけかわる。 β, v は、それぞれ、氷または水の熱膨脹係数、比容である。それで、 p_w なる静水圧が作用していると、温度変化 ΔT° のために、単位質量の氷あるいは水に $p_w \beta v \Delta T^{\circ}$ の仕事がおこなわれる。(35), (36) 式をみちびくにあたって、この仕事も考慮すべきであった。しかし、 β が非常に小さいために、この仕事も非常に小さいという理由によって無視した。

(c) 融解点の変化 ΔT° の決定

温度 T° での氷の融解熱を λ とすると、

$$s_w - s_i^{\circ} = \frac{\lambda}{T}$$

の関係がある。これと (35), (36) 式をつかって (30) 式をかきなおせば、目的とする融解点の変化 ΔT° が

$$\Delta T^{\circ} = -T^{\circ} \frac{v_i}{\lambda} \left\{ u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; p_w) - \sigma'_z \right\} \quad (37)$$

としてえられる。関数 u の形は § 1 の (c) 項に (15) 式であたえられている。

(37) 式は、仮想的性質の板 C のついた第 2 図の氷に関してもとめたものである。しかし、§ 2 の (c) 項でのべたのと同じ理由により、板 C のない実際のばあいに使ってもかまわない。

まえにものべたように、 ΔT° は、ともにおなじ圧力 p_w をうける氷と水とが熱的につりあう温度 T° と、圧力 p_w の水と圧力 p_w にくわえて外力をうける氷の表面部分とが熱的につりあう温度 T との差、 $T - T^{\circ}$ である。そして、 T° と p_w とは、一定の関係でむすばれている。いま、外力をうけて、しかも低い温度にある氷をしだいにあたためるとしよう。氷の各表面部分は、温度が $T^{\circ} + \Delta T^{\circ}$ に達したとき融解をはじめた。したがって、 $T^{\circ} + \Delta T^{\circ}$ を、「氷の表面部分の融解点」といってよいかもしれない。しかし、 T° も ΔT° も p_w に関係するので、たとえ応力状態がおなじ表面部分でも、融解でできた水がどんな圧力をもつかで、 $T^{\circ} + \Delta T^{\circ}$ の値がちがったものとなる。単に「氷の表面部分の融解点」というと、氷の表面部分の応力状態だけでさだまる融解点があるような印象をうけて、あまり適当ではない。しかし、つねに p_w も考慮

することにして使うのならば、この便利な言葉もさしつかえないであろう。

応力状態も、 p_w も、一般には氷の表面上の場所でちがう。よって、融解点も表面上の場所でちがう、氷全体としての融解点というものは存在しない。

さきに、 $\Delta T^0 \ll T^0$ と仮定したが、(37)式の ΔT^0 はつぎに示すように、この仮定をみたしている。氷の融解熱 λ として 0°C での値 79.6 cal/gr をつかうと、 $v_i/\lambda = 3.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{kg}^*$ となる。(kg* は kg-重をあらわす。) 一方、§2の終りでのべたように、(37)式右辺かっこ内の値は、よほど大きく見積ったとしても $100 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ である。よって、 ΔT^0 は $T^0 \times 3 \times 10^{-2}$ 以下の値にとどまる。

氷の融解熱 λ は、温度 T^0 によって変るほか、氷の応力状態、またとけた水の圧力 p_w によってもかわる。しかし応力状態、圧力による変化は小さいので、多くのばあい温度の影響を考慮だけでたりる。 0°C での λ の値を λ_0 、 0°C での水、氷の定圧比熱を c_w 、 c_i とすれば、 T^0 が 273°K からあまり距っていないかぎり、 λ は

$$\lambda = \lambda_0 - (c_w - c_i)(273 - T^0)$$

であたえられる。 $\lambda_0 = 79.6 \text{ cal/gr}$ 、 $c_w = 1.007 \text{ cal/gr}\cdot\text{deg}$ 、 $c_i = 0.506 \text{ cal/gr}\cdot\text{deg}$ であるから、 λ の温度による変化は、それほど小さなものではない。なお、 $1 \text{ cal} = 42.68 \text{ kg}^*\cdot\text{cm}$ である。

§6. 氷にかかる外力が特殊なばあいの氷の融解点

(a) 第1図のばあい

氷の柱 A のまわりの空間 B は圧力 p_w の水でみたされているとする。氷の応力状態は、柱全体にわたって一様で、柱の水平断面におもり W のためにあらわれる垂直応力を σ_w とすれば $\sigma_w = \pm(W/A)$ である。 W はおもりの重さ、 A は柱の断面積である。第1図(a)のばあいは $\sigma_w = -(W/A)$ 、(b)のばあいは $\sigma_w = +(W/A)$ である。

(i) 柱の上端面の板 C が水の分子を通さず、氷の柱が側面で水と接しているばあい。第2図の面 N が柱の側面になり、第2図の C にはたらく力 K が 0 のばあいにあたる。面 N の法線と一致する z 軸は水平面内にある。 x 軸を鉛直にとれば、 $\sigma'_x = \sigma_w$ 、 $\sigma'_y = \sigma'_z = \tau'_{yz} = \tau'_{zx} = \tau'_{xy} = 0$ なので、

$$\Delta T^0 = -T^0 \frac{v_i}{\lambda} \left(\frac{\sigma_w^2}{2E} - \frac{1-2\nu}{E} \sigma_w p_w \right) \quad (38)$$

である。 $\sigma_w \gg p_w$ とすれば、右辺かっこ内の第2項は省略され、Riecke¹⁾、Williamson²⁾ のえた第1章の(3)式と一致する。すなわち、氷の柱の側面の融解点は、第1図の(a)(b)いずれのばあいにも、おなじ値だけ、おもりによる力のためにさがる。

(ii) 氷の柱の側面が水をとおさない膜でおおわれ、板 C に水を自由にとおす性質のあるばあい。氷の柱は、上端面だけで水と接して、つりあいを保つ。 z 軸は鉛直で、 $\sigma'_x = \sigma'_y = 0$ 、 $\sigma'_z = \sigma_w$ 、 $\tau'_{yz} = \tau'_{zx} = \tau'_{xy} = 0$ となるので、(37)式は

$$\Delta T^0 = -T^0 \frac{v_i}{\lambda} \left(\frac{\sigma_w^2}{2E} - \frac{1-2\nu}{E} \sigma_w p_w - \sigma_w \right) \quad (39)$$

の形をとる。 E が大きいので右辺かっこ内の第1項, 第2項は省略される。すると, この ΔT° は, Williamson²⁾ のえた(4)式と一致する。すなわち, 第1図(a)のばあいには, 氷の柱の上端面の融解点はさがり, (b)のばあいにはあがる。(39)式の ΔT° の値は(38)式の ΔT° の値より, はるかに大きい。よって, 氷の柱が上端面, 側面の両方で水と接するならば, 第1図(a)のばあいは上端面では氷がとけ, 側面では水の凍結がおこる。第1図(b)のばあいはその逆である。

(b) 復氷現象

0°Cの氷のかたまりに, 両端におもりをつけた金属の針金をかけ渡すと, 針金は氷のなかへ入ってゆき, 針金のおったあとは, ふたたび, 氷で埋められる。今日, 復氷現象といえはこの現象をさすようである。針金の下面が氷をおすので, 針金の下面に接する氷の表面には, 負の値の垂直応力 σ_z が生ずる。そのため, 前項(a)の(ii)でのべたことにより, 針金の下面と接する氷の表面の融解点, すなわち, 氷の表面と大気圧をうける水とのつりあい温度が0°Cより低くなり, 氷の表面はとけ, 針金の位置がさがる。とけた水の圧力は大気圧にひとしい。そして, 水は針金の側面をまわって, 針金の上面におしあげられる。針金の上面と接する氷の表面は, 針金から力をうけないので, 融解点が0°Cである。したがって, 押しあげられた水はそのままで, 氷と共存できる状態にある。しかし, 針金の温度が0°Cより低い。なぜならば, 針金は熱伝導度がたかいため, 針金の下面と接する氷の表面の温度と0°Cとの中間の温度になるからである。それで, おしあげられた水は, 針金にも触れているために凍る。そして, 針金のおったあとを埋める。

針金の下面で氷がとけるのは, 第I章の(1)式による氷の融点降下のためと説明するのが普通である。(1)式は, おなじ圧力をうけて熱的にも力学的にもつりあっている氷と水とに, さらに $4p$ の圧力を加えたときに生ずるつりあい温度の変化をあたえるものである。それで, この説明では, 針金の力によって, 針金の下面と接する氷と水とに大気圧にくわえて, あらたな静水圧がかかると考えることになる。しかし, 針金の下面に接する氷の面にあらたに生ずる応力が, 静水圧による応力と等しいとも, あるいは近いとも, とうてい考えられない。また, 水の圧力が大気圧と非常にちがったものになるという理由もない。これだけでも, (1)式による融点降下では復氷現象が説明できないことがわかるが, さらにつぎのようなことがある。水と氷との圧力がともにもすと融点がさがるのは, (1)式に示されているように, 氷の比容 v_i が水の比体積 v_w より大きいことによる。ほかの物質では, 液体のほうが固体より比容が大きいので, 圧力がませば, 逆に融点上昇がおこる。したがって, (1)式の融点降下による復氷現象の説明が正しいとすれば, この現象は氷にかぎられ, ほかの物質ではみられないはずである。ところが KCl, NaCl の結晶に両端におもりをつけた白金線をかけ渡し, 電流で白金線を熱すると, 白金線は結晶のなかに沈む。そして, 白金線のおったあとは, 埋められてもとどおりになる¹⁰⁾。これもまた, 白金線の下面に接する結晶の表面の融解点が, 垂直応力 σ_z のために, 上面に接する結晶の表面の融解点より低いとすれば説明がつく。しかし, (1)式による融点上昇では説明できない。

(c) 表面張力による融解点の変化

§4の(c)項のばあいと同様に、水と接する氷の表面のうち平均曲率半径 r をもつ部分は、界面張力 a のため、 $\sigma'_z = 2a/r$ の垂直応力をうける。このため、氷の表面の融解点は、氷が単に水の圧力 p_w だけをうけているときの融解点に対して、 $\Delta T^0 = -T^0 (v_i/\lambda) (2a/r)$ だけかわる。それで、曲率の大きいところ (r が正で小さいところ) では氷がとけ、曲率の小さいところ (r が正で大きいか、 r が負のところ) では氷が氷の表面に凍結する。

(d) 圧縮力または伸張力による多結晶氷の結晶粒界移動

第3図の氷の単結晶 A_1 , A_2 は圧力 p_w の水のなかにあり、固体の板 B は水をふくみ、かつ水を自由にとおすとす。 B をかこむ輪 C は、水は通さないが軟かくて、外の水の圧力 p_w を B のなかの水につたえる。すると、 A_1 の下面も A_2 の上面も、つねに、圧力 p_w の水と接する。 A_1 , A_2 に鉛直方向の応力 σ_w をあたえると、 A_1 の下面、 A_2 の上面に垂直応力 $\sigma'_z = \sigma_w$ があらわれ、 A_1 の下面の融解点は、(39)式により、

$$(\Delta T^0)_1 = -T^0 \frac{v_i}{\lambda} \left(\frac{\sigma_w^2}{2E_1} - \frac{1-2\nu}{E_1} \sigma_w p_w - \sigma_w \right)$$

だけかわり、 A_2 の上面の融解点は

$$(\Delta T^0)_2 = -T^0 \frac{v_i}{\lambda} \left(\frac{\sigma_w^2}{2E_2} - \frac{1-2\nu}{E_2} \sigma_w p_w - \sigma_w \right)$$

だけ変化する。それで、 $E_1 < E_2$ とすれば、 A_1 の下面のほうが、 A_2 の上面より

$$T^0 \frac{v_i}{\lambda} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right) \frac{\sigma_w^2}{2}$$

だけ融解点がひくい。ただし、 $p_w \ll \sigma_w$ として、 $\sigma_w p_w$ の項を σ_w^2 の項に対して省略した。かくして、 A_1 の下面はとけ、 A_2 の上面では氷が凍って、両面ともに上のほうに移動する。板 B を無限にうすくしたとすれば、単結晶 A_1 と A_2 とは直接にふれあうことになり、ふたつの結晶の境界がヤング率 E の小さい結晶の方にむかって移動するという結果にみちびかれる。結局、§4(d)のばあいのように飽和水蒸気圧をもとにして考えても、今のばあいのように融解点をもとにして考えても、結晶粒界の移動方向はおなじになる。

IV. 論 議

(a) Verhoogen の化学ポテンシャル μ_V .

第I章の(5)式であたえられる Verhoogen の化学ポテンシャル μ_V の意味を考えるにあたって、記述を簡潔にするため、氷の応力は、たとえば第1図の氷の柱のばあいのように、氷全体にわたって一様であるとする。

ひずんだ氷の表面部分と圧力 p_w の水とのつりあい条件は、§5の(29)式

$$f_i + p_w v_i - \sigma'_z v_i = f_w + p_w v_w \quad (29)$$

であたえられる。応力が一様なので、単位質量あたりの氷の自由エネルギー f_i もまた一様であ

るが、氷の表面部分の垂直応力成分 σ'_z は、表面部分の方向によつてかわる。しかし、外力が静水圧 P の特別のばあいには、 σ'_z も表面部分の方向によらず一定で、つねに $\sigma'_z = -P$ となり、(29) 式は

$$f_i + p_i v_i = f_w + p_w v_w \quad (40)$$

となる。 $p_i = p_w + P$ は氷の圧力である。(40) 式は、 $\mu = f + pv = u - Ts + pv$ が氷と水とにおいて相等しいという、よく知られた条件 $\mu_i = \mu_w$ にほかならない。

氷の応力状態を主応力 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ で表わせば、外力が静水圧のばあいには、 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p_i$ なので、(40) 式は

$$u_i - Ts_i - \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} v_i = \mu_w \quad (41)$$

とかくことができる。 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ ならば、この式は、たしかに、つりあい条件をあたえるが、Verhoogen は、 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ が、たがいに、等しくなくても、(41) 式がなりたつと、拡張して考えた。そしてさらに、(41) 式の左辺に $-XY v_i$ の項をくわえた。

$$X = (1/3) \sqrt{(\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)^2}$$

$$Y = \sqrt{(e_2 - e_3)^2 + (e_3 - e_1)^2 + (e_1 - e_2)^2}$$

(e_1, e_2, e_3 は主ひずみ) であるが、弾性体の単位体積を無応力状態から、主応力 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ の応力状態にもたらずには

$$\frac{1}{2} \frac{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)(e_1 + e_2 + e_3)}{3} + \frac{1}{2} XY \quad (42)$$

の仕事がある。このばあいひずみによつて、単位体積は $(e_1 + e_2 + e_3)$ なる小さな体積変化をおこすとともに、形もかえる。(42) 式の第 1 項は体積変化をおこさせるためにいる仕事で、第 2 項は形をかえるためにいる仕事である。Verhoogen は、形の変化に関するエネルギーもつりあいに関係すべきであるとして、(41) 式の左辺に $-XY v_i$ を加えた

$$\mu_i = u_i - Ts_i - \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} v_i - XY v_i \quad (5)$$

を、ひずんだ氷の化学ポテンシャルとし、

$$\mu_i = \mu_w \quad (43)$$

が氷と水とのつりあい条件であるとしたのである。

以上のように、Verhoogen の理論のものは、外力が静水圧のときの釣合い条件(41)式の拡張にある。 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ ならば $X=0$ なので、(43) 式はたしかに(41) 式をふくむ。しかし、一般に、拡張されたものが、そのまま正しいという保証はない。(43) 式も、事実についてたしかめたくて、はじめて正しいといわれる。第 III 章でおこなった思考実験により、 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ がひとしくない一般的応力状態にある氷のつりあい条件として(29) 式をえた。したがって(43) 式は、

(29)式と矛盾してはならないはずである。しかし、これらふたつの式は、あきらかに、あいられない。

Verhoogen のもとの出発点は、一様にひずんだ弾性体の各部分は、力学的につりあっているとともに、熱的にもつりあっているということである。そのことから、表面部分によって、液体とのつりあい温度に差がでることはないと考えた。しかし、等方質の固体でも、ひずめば異方質になる。したがって、表面部分の方向により、液体とのつりあいに差がでて不思議ではない。ただ、外力が静水圧のときは等方質のままなので、表面部分の方向による釣合い温度の差はあらわれない。

筆者のえた結果と一致しないうえ、以上の欠陥が指摘されるので、筆者は、Verhoogen の理論は誤りであると考える。

(b) 第2図の板Cの移動方向

第II章、第III章で、氷と水蒸気、または、氷と水とのあいだの釣合い条件をもとめるにあたって、第2図の板Cが、氷の蒸発、融解により垂直方向にのみ移動するとした。その根拠は、板Cが氷に固着しているということであった。

しかし、板Cにはたらく外力Kには、板Cに平行な成分 K_x 、 K_y もあるから、板Cは自身の面に平行な方向にもずれると考えるのが一般的である。ただ、このずれの距離が無限大になることはない。固着の強さにより、大小いろいろな有限な値をとるはずである。よって、極限として、ずれの距離が無限に小さいばあいを、思想上、理想的なばあいとして考えることができる。(おなじ力を加えても、固体により変形は大小さまざまである。このことから、極限として、全然変形しない理想的な固体が考えられ、剛体とよばれる。うえのことは、これとおなじである。)

いろいろなずれの距離が可能だとすると、 K_x 、 K_y のおこなう仕事の値がいろいろになって、一定のつりあい条件がえられない。しかし、氷の蒸発融解が可逆的でなければならぬことのため、つぎのべる理由によって、無限小のずれの距離だけが許されることになる。

氷の蒸発、融解のときに板Cにずれがあるとすれば、逆に、水蒸気あるいは水を氷の面に凝結させるときにも、ずれがおこるはずである。しかも、ずれは力Kの切線成分 K_x 、 K_y によるものなので、ずれの方向は、蒸発融解のときも凝結のときもおなじである。それで、質量 dm の氷を蒸発または融解させたのち、逆におなじ量の水蒸気または水を氷の面に凝結させて、氷と水との系をもとの状態にもどしても、ずれの距離が有限ならば、 K_x 、 K_y は仕事をしてしまう。したがって、系外の状態はもとへもどらず、氷の融解、蒸発は不可逆的におこったことになる。しかし、ずれの距離が無限に小さければ K_x 、 K_y は仕事をしない。結局、ずれがなくて、板Cが自身の面に垂直に移動するときだけ、氷の蒸発、融解は可逆的でありうる。(力Kの垂直成分 K_z のなす仕事は、ずれのあるなしに拘わらず、0である。蒸発、融解のときに K_z が系になした仕事は、凝結にさいして系外にかえされる。)

以上のことからわかるように、氷を可逆的に蒸発融解させるということのなかに、実は、

板 C にずれのないことが含まれているのである。それで、さきに、「板 C が氷に固着しているから、ずれはおこらない」とのべたのは、必ずしも、正しくはなかった。しかし、はじめのべたように、ずれのおこらない固着状態が思考上ゆるされるので、可逆的蒸発融解を考えたことにあやまりはない。

(c) 氷の不安定状態の許容

第 III 章では、第 2 図の板に接する氷の表面 N に着目したが、面 N の融解点がいちばん低いというわけではない。ほかの板と接する氷の表面 N' の融解点の方が低ければ、面 N はつりあい状態にあっても、面 N' は融解し、系全体のつりあいがなりたたない。それで面 N' では、氷は不安定状態で周囲とつりあうと考える。このような不安定状態をゆるしても、結果には影響がない。

V. 要 約

(1) 無応力の氷の飽和水蒸気圧 p^{00} と、外力をうけてひずんだ氷の飽和水蒸気圧 p との差 $\Delta p^{00} = p - p^{00}$; および、静水圧 P をうける氷の飽和水蒸気圧 p^0 と静水圧にくわえて外力をうける氷の飽和水蒸気圧 p' との差 $\Delta p^0 = p' - p^0$ とをもとめた。 p^{00} , p ; p^0 , p' はそれぞれ同一温度におけるものである。 Δp^{00} , Δp^0 は、氷の表面上の場所によってちがう。考える表面部分の外むき法線にそって z 軸をとり、外力だけによってその表面部分につくられる応力成分を $\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z, \tau'_{yz}, \tau'_{zx}, \tau'_{xy}$ とすると、

$$\Delta p^{00} = \frac{M}{RT} p^{00} v_i \{w(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}) - \sigma'_z\}$$

$$\Delta p^0 = \frac{M}{RT} p^0 v_i \{u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; P) - \sigma'_z\}$$

である。 M は氷の分子量、 R は気体常数、 T は絶対温度、 v_i は氷の比容である。関数 w, u は E, G, ν を氷のヤング率、剛性率、ポアソン比として

$$w(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}) = \frac{1}{2E} (\sigma_x'^2 + \sigma_y'^2 + \sigma_z'^2) + \frac{1}{2G} (\tau_{yz}'^2 + \tau_{zx}'^2 + \tau_{xy}'^2) - \frac{\nu}{E} (\sigma_y' \sigma_z' + \sigma_z' \sigma_x' + \sigma_x' \sigma_y')$$

$$u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; P) = w(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}) - \frac{1-2\nu}{E} (\sigma_x' + \sigma_y' + \sigma_z') P$$

であたえられる。表面部分の垂直応力 σ'_z は、圧力のとき負、張力のとき正にとる。(§ 2(b) の Δp^{00} をあらわす (19) 式では、応力成分にダッシュをつけなかった。外力による応力が現実に存在する応力そのものだったからである。結局、(19) 式の応力成分にはダッシュをつけても、つけなくてもよく、(19) 式と上の Δp^{00} の式とは同じものである。)

(2) 圧力 p_w の氷と水とのつりあい温度 T^0 と、圧力 p_w の水と、圧力 p_w にくわえてはたらく外力のためにひずんだ氷とのつりあい温度 T との差 $\Delta T^0 = T - T^0$ をもとめた。 ΔT^0 は氷の表面上、場所によってちがう。 $\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}$ の意味はうえとおなじとして、 ΔT^0 は

$$\Delta T^0 = -T^0 \frac{v_i}{\lambda} \left\{ u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; p_w) - \sigma'_z \right\}$$

であたえられる。

(3) うえの結果を、一様に圧縮、または伸張される氷の柱のばあいにあてはめ、Riecke, Williamson がえたのと同じ結果に達した。Verhoogen の結果とは一致しなかった。そのほか、氷の表面張力、ひずみが氷の自由面の飽和水蒸気圧、融解点におよぼす影響、復氷現象、多結晶氷の結晶粒界移動についてのべ、さいごに、Verhoogen の理論に対する批判をおこなった。

文 献

- 1) Riecke, Eduard 1894 Über das Gleichgewicht zwischen einem festen, homogenen deformierten Körper und einer flüssiger Phase, insbesondere über die Depression des Schmelzpunktes durch einseitige Spannung. Göttinger Nachrichten, 278-284.
- 2) Williamson, E. D. 1917 The effect of strain on heterogeneous equilibrium. Physical Review, **10**, 275-283.
- 3) Verhoogen, J. 1951 The chemical potential of a stressed solid. Transactions, American Geophysical Union, **32**, 251-258.
- 4) Steinemann, Samuel 1958 Thermodynamics and mechanics of ice at the melting point. Symposium Chamonix, Association Internationale d'Hydrologie Scientifique, 254-265.
- 5) 若浜五郎 1962 氷の塑性変形について, I. 低温科学, 物理篇, **20**, 57-76.
- 6) 吉田順五 1954 雪の結晶の昇華変形についての定量的考察. 低温科学, 物理篇, **13**, 11-28.
Yosida, Z. and Colleagues 1955 Physical studies on deposited snow, I. Thermal properties. Contributions from the Institute of Low Temperature Science, **7**, 42-49.
- 7) 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**, 77-96.
Kinoshita, S. and Wakahama, G. 1960 Thin section of deposited snow made by the use of aniline. Contributions from the Institute of Low Temperature Science, **15**, 35-45.
- 8) 若浜五郎 1960 積雪の薄片を応用した積雪の組織と内部歪の研究, II. 低温科学, 物理篇, **19**, 73-96.
- 9) 山地健次・黒岩大助 1956 $0^{\circ}\sim-100^{\circ}\text{C}$ の範囲における氷の粘弾性, I. 低温科学, 物理篇, **15**, 171-184.
- 10) Pohl, R. W. 1932 Drei physikalische Versuche. Naturwissenschaften, **20**, 932-934.

Résumé

The melting point of ice, generally of any solid body, changes when it is elastically strained under the action of external forces. Pillar A in Fig. 1 of the text is an ice pillar surrounded by the water filled space B. Weight W produces in the pillar a uniform vertical stress σ_W which is compressive and negative in sign in case of (a) while extensive and positive in sign in case of (b). Solid plate C on top of the ice pillar is of an imaginary nature; it permits the water to permeate freely through it to come into contact with the stressed top surface of the ice pillar. As early as 1894 Riecke (Reference 1) found by thermodynamical reasoning that the side surface of the ice pillar should have its melting point (equilibrium temperature of ice and water) lowered by the stress by an amount

$$\frac{T}{\lambda} v_i \frac{\sigma_W^2}{2E}, \quad (1)$$

where T , λ , v_i and E are respectively absolute temperature, heat of fusion, specific volume

and Young's modulus of ice. After that Williamson (Reference 2), coming to the same conclusion as Riecke in regard to the melting point of the side surface, showed that the stressed top surface of the pillar underwent a change

$$\Delta T = \frac{T}{\lambda} v_i \sigma_w \quad (2)$$

in the melting point. In case of (a) the melting point is lowered because σ_w is negative while it is raised in case of (b) because of the positive sign of σ_w . In addition to that, this change in the melting point at the end surface is much larger in magnitude than that at the side surface. Recently Verhoogen (Reference 3) developed a new thermodynamical theory which ascribes to a solid body strained in any way a chemical potential depending upon the principal components of the strain and stress produced by the external forces. When applied to the case of the ice pillar of Fig. 1, that theory gives a result quite contradictory to the above; it yields $(1/3) (T/\lambda) v_i \sigma_w$ as the value of the change in the melting point both at the top and side surfaces.

The present author dealt with the problem thermodynamically in as elementary a way as possible, because he thought that it is one of the best ways to make things clear. The ice may have any shape and be strained elastically in any way. He came to the following conclusions:

(1) A mass of ice, when subjected to external forces, has its vapour pressure and melting point changed by amounts which differ generally from point to point on its surface.

(2) The condition for a thermal equilibrium to be established between ice and vapour or water at a point (denoted by 'point A' hereafter) on the surface of ice is given by

$$f_i + p v_i - \sigma_z v_i = f + p v. \quad (3)$$

The terms should be read as follows:

f_i : Helmholtz's free energy per unit mass of ice at point A,

p : pressure of vapour or water. It acts uniformly over the whole ice surface,

v_i : specific volume of ice,

σ_z : outward normal component of the stress of ice at point A, excluding that due to the above pressure p . σ_z should be taken as positive when it is an extensive component and as negative when it is a compressive one,

f : Helmholtz's free energy of vapour or water,

v : specific volume of vapour or water.

(3) Let the subsequent denotations be made:

p^{00} : saturation vapour pressure of ice subjected at an absolute temperature T to no other force than the pressure (p^{00}) of its own vapour,

p : saturation vapour pressure of ice subjected at the same temperature to external forces in addition to p^{00} ,

p^0 : saturation vapour pressure of ice subjected at an absolute temperature T to a hydrostatic pressure P in addition to p^{00} ,

p' : saturation vapour pressure of ice subjected at the same temperature to external forces in addition to P and p^{00} ,

- T^0 : equilibrium temperature of ice and water, both under a hydrostatic pressure P ,
 T : equilibrium temperature of ice and water, ice being subjected to external forces in addition to P while water only to P ,
 z : coordinate placed normally outwards at point A,
 $\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z, \tau'_{yz}, \tau'_{zx}, \tau'_{xy}$: components of the stress produced in ice at point A by external forces. The normal components $\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z$ are counted positive or negative respectively according as they are extensive or compressive,
 E, G, ν : Young's modulus, rigidity and Poisson's ratio of ice respectively,
 M, λ : molecular weight and latent heat of fusion of ice respectively,
 R : universal gas constant.

Then the next formulae are derived by the use of condition (3) for equilibrium:

$$\Delta p^0 = p - p^0 = \frac{M}{RT} p^0 v_i \left\{ w(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}) - \sigma'_z \right\}, \quad (4)$$

$$\Delta p^0 = p' - p^0 = \frac{M}{RT} p^0 v_i \left\{ u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; P) - \sigma'_z \right\}, \quad (5)$$

$$\Delta T^0 = T - T^0 = -T^0 \frac{v_i}{\lambda} \left\{ u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; P) - \sigma'_z \right\}, \quad (6)$$

where the functions w and u of the stress components are given by

$$\begin{aligned} w(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}) &= \frac{1}{2E} (\sigma'^2_x + \sigma'^2_y + \sigma'^2_z) + \frac{1}{2G} (\tau'^2_{yz} + \tau'^2_{zx} + \tau'^2_{xy}) \\ &\quad - \frac{\nu}{E} (\sigma'_y \sigma'_z + \sigma'_x \sigma'_z + \sigma'_x \sigma'_y), \\ u(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}; P) &= w(\sigma'_x, \dots, \tau'_{xy}) - \frac{1-2\nu}{E} (\sigma'_x + \sigma'_y + \sigma'_z) P. \end{aligned}$$

Since the components of stress are much smaller than E and G , the values of functions w and u become negligibly small as compared to the components themselves. Therefore the function w or u in the brackets of formulae (4), (5) and (6) can be omitted provided that σ'_z does not vanish.

When point A is on the side surface of the ice pillar in Fig. 1, $\sigma'_x = \sigma'_y, \sigma'_y = \sigma'_z = \tau'_{yz} = \tau'_{zx} = \tau'_{xy} = 0$. (Coordinate x is taken vertically parallel to the side surface.) Then formula (6) yields

$$\Delta T^0 = -\frac{T^0 v_i}{\lambda} \left\{ \frac{\sigma^2_w}{2E} - \frac{1-2\nu}{E} P \sigma_w \right\},$$

which reduces to

$$\Delta T^0 = -\frac{T^0 v_i}{\lambda} \frac{\sigma^2_w}{2E}$$

in case $\sigma_w \gg P$. This means that the melting point of the side surface is lowered due to the stress σ_w by the same amount (1) as given by Riecke and Williamson. When point A is on the top surface of the ice pillar, $\sigma'_z = \sigma_w, \sigma'_x = \sigma'_y = \tau'_{yz} = \tau'_{zx} = \tau'_{xy} = 0$. Then formula (6) yields

$$\Delta T^0 = -\frac{T v_i}{\lambda} \left\{ \frac{\sigma_w^2}{2E} - \frac{1-2\nu}{E} \sigma_w P - \sigma_w \right\}.$$

This is converted to formula (2) obtained by Williamson when $P \ll \sigma_w \ll E$ as is generally the case. Thus the theory of the present author gives results agreeing with Riecke's and Williamson's but not consistent with Verhoogen's. The author thinks that Verhoogen's chemical potential is an incorrect extension of the ordinary chemical potential $f + pv$.

It is a general belief that the surface tension a of ice causes change in the vapour pressure of the free surface of ice when it is curved, in quite the same manner as the surface tension of water changes that of free water surface. That can be proved to be true by formula (4); since σ'_z becomes $-2a/r$ (r being the radius of mean curvature) in this case and $w(\sigma'_{xz}, \dots, \tau'_{xy})$ is negligibly small as compared with $-2a/r$, formula (4) yields $\Delta p^{00} = (M/RT)(2a/r)p^{00}$.

The rectangles marked A_1 and A_2 in Fig. 3 of the text represent two single crystals of ice with crystallographic axes in the directions indicated by the arrows. Young's modulus of a crystal differs according to the direction the crystal is stressed with respect to the crystallographic axis. Let Young's modulus in the vertical direction be E_1 in crystal A_1 and E_2 in crystal A_2 . Solid plate B between the crystals is permiable to vapour or water. When a vertical stress σ_w is applied to the assembly of A_1 , B and A_2 , the lower end surface of crystal A_1 and the upper end surface of crystal A_2 come to show a difference Δp between their vapour pressures and a difference ΔT between their melting points. The values of Δp and ΔT are determined by formulae (4) and (6) as

$$\Delta p = \frac{M}{RT} p^{00} v_i \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right) \frac{\sigma_w^2}{2},$$

$$\Delta T = -T^0 \frac{v_i}{\lambda} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right) \frac{\sigma_w^2}{2}.$$

It can be assumed without loss of generality that $E_1 < E_2$. Then it results that the end surface of crystal A_1 evaporates or melts while vapour or water condenses upon the end surface of crystal A_2 : the end surfaces move upwards with a constant gap between. If solid plate B is made infinitesimally thin, the two crystals come into direct contact making a grain boundary between them. Therefore it can be said that the grain boundaries within a polycrystalline ice attain a tendency to move, when stressed perpendicular to their planes, towards the crystals that have smaller Young's modulus.