



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	熱腐蝕法で観測した氷の研磨面の磨耗
Author(s)	黒岩, 大助; KUROIWA, Daisuke
Citation	低温科学. 物理篇, 22, 25-57
Issue Date	1964-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18006
Type	departmental bulletin paper
File Information	22_p25-57.pdf



熱腐蝕法で観測した氷の研磨面の摩耗*

黒岩大助

(低温科学研究所 物理学部門)

(昭和38年12月受理)

I. ま え が き

氷の表面を絹布またはガーゼで研磨して鏡のように平滑にしたとする。このように機械的に研磨された結晶の表面は、多かれ少かれ塑性的な変形をうけて摩耗をこうむる。摩耗の程度やその様相は結晶の物理的性質や結晶粒の結晶学的方位などによっていろいろに異なるであろう。氷の研磨面がどのような摩耗をうけるか、その程度は結晶学的方位や研磨方向とどんな関係にあるか、研磨による塑性変形が表面からどの位の深さにまで及んでいるかを調べておくことは、氷と他の物体との摩擦に関する研究、塑性変形を受けた氷の表面の構造の研究などに役立つであろう。

一般に、結晶の表面の構造、研磨面の様相などを調べるために、いわゆる腐蝕法がつかわれる。研磨面に適当な腐蝕液をかけると、ひどく摩耗をこうむった部分とそうでない部分とでは腐蝕のされかたが異なっていて、表面に特有な模様があらわれる。氷の表面の化学的腐蝕法(Formvarを二塩化エチレンに5~6%溶かした液が使用される)、とくにそれを用いての氷の表面の転位蝕像の観察は、著者及び W. L. Hamilton によって行なわれ、その結果の一部は、1962年2月アメリカの Dedham Mass. で開かれた M. I. T. 主催の“Applied Glaciology”の記事¹⁾及び雑誌金属物理²⁾に発表されている。

しかし、氷は蒸気圧の高い物質であるから、その表面に特別な化学的処理をしなくても、単に研磨面を氷の蒸気圧について未飽和な空气中にさらしておくだけで、特有の模様があらわれる。それはひどく摩耗を受けた部分はそうでない場所にくらべて蒸発しやすいからである。この局所的な蒸発の差が表面に特有な模様をつくりだすのである。これは融点に近い温度に加熱され、蒸気圧が高くなっている結晶には普通にみられる現象で、化学的腐蝕法に対して熱的腐蝕法という。

V. J. Schaefer (1950)³⁾はすでにこれに気付いていて、スイスアルプスの氷河氷の結晶構造を調べるため、氷河からきり出した氷の表面を、金属表面を研磨するのと同じ方法で研磨し、その表面をしばらく空气中にさらした。研磨直後の氷の表面は鏡のように滑らかに輝いているが、やがてくもってくる。このとき、研磨面を光にかざすと、結晶粒によって光の反射が異なって見え、氷の表面の粒子構造がくつきりとみえてくる。これは氷の結晶粒界にそって優先的

* 北海道大学低温科学研究所業績 第658号

な蒸発がおこり、同時に結晶粒個々にも特有の熱腐蝕孔があらわれて光の反射能が異なってくるからである。Schaeferはその粒子構造を調べるため、研磨面のレプリカをつくって顕微鏡で観測した。しかし、彼の論文にかかげられている氷の表面の写真は、純粋な意味での熱腐蝕像ではない。なぜかという、氷の表面のレプリカをつくるには、普通、Formvarを0.5~1%の割合で2塩化エチレンに溶かした液が使用されるが、この液（以下レプリカ液という）を氷の表面にかけると、溶媒の2塩化エチレンが氷を化学的に腐蝕してしまうからである。溶媒が蒸発したあとFormvarの薄膜が氷の表面にのこる。この膜が氷の表面構造を忠実にレプリカしているわけである。元来、2二塩化エチレンは氷を溶かさないう溶媒であるとして選ばれたものであるが、著者及びHamiltonが指適したように¹⁾、2二塩化エチレンはむしろ氷の化学的腐蝕剤として有効である。そして結晶表面に露頭をもつ転位のような細かい結晶欠陥までも検出することができるのである。この意味で、Schaeferが示した氷の表面のレプリカ像は、純粋な熱腐蝕像ではなく、むしろ化学的腐蝕像というべきである。

氷の蒸発速度は $0^{\circ}\sim 15^{\circ}\text{C}$ ぐらいの温度ではかなり大きい。それ故、熱腐蝕法では原子または分子尺度での細かい結晶欠陥を検出することはむづかしいけれども、研磨面のように強い塑性変形を受けたあとの表面の巨視的な構造を調べるにはむしろ便利であるように思われる。この論文は氷の表面を研磨紙、ガーゼ、絹布などで研磨したときの表面の摩耗 (damage) を熱腐蝕法で観測したものである。

II. 実験方法

厚さ約10 mm、幅25 mm、長さ50 mmの氷の板を切り出し、片面をスライドガラスに凍着させる。研磨しようとする面を、まずカンナで削り、平らな板の上に置いた目の細かい研磨紙 (Corundum paper) No. 320 であらとぎして面を平滑にする。次に更に目の細かい研磨紙 No. 400 で面を平滑に仕上げる。そして最後にナイロン手袋をはめた人差指にガーゼ、または絹布を4~5枚折り重ねてまきつけ、一定方向に氷の面を軽くおしつけながら前後に研磨する。通常一往復が0.5秒ぐらいの速度で40~50回摩擦すると氷の表面は鏡のようになめらかになる。研磨された試料はすぐ顕微鏡の載物台の上のせて蒸発によってできてゆく蝕像を観測するのである。これらの操作はとくにことわらない限りすべて -15°C に保たれた低温室の中で行なわれた。

III. 実験結果

(a) 多結晶氷の摩耗

まず最初に絹布で研磨した市販氷の表面の様子を調べてみよう。

第1図(A)はこのようにして研磨された直後の氷の表面である。研磨面は鏡のようになめらかである。写真の下半分のところに水平に走る直線は結晶粒界で、この結晶粒界から上の(a)と印をつけた結晶粒のほぼ中央上にXと印した二個の小さな固形の包含物がみられる。しかし、その他には何もみられない。写真のところどころにみられるうす黒いぼやけた模様は、

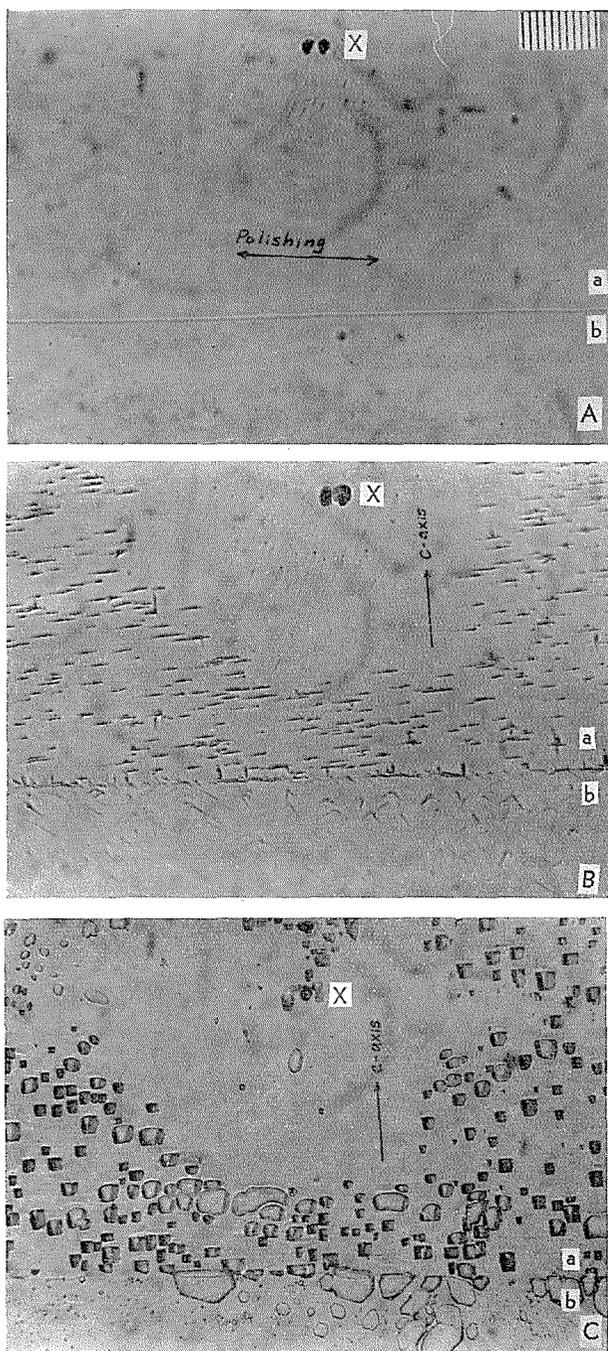


Fig. 1. Relation between thermal etch pits and crystallographic orientations of polished ice surface

- (A) Ice crystal surface immediately after polishing. No etch pits
- (B) Thermal etch pits produced by free evaporation. (After 30 min)
- (C) Evaporation etch pits produced by Formvar film application

試料とスライドガラスとの凍結面にできた模様が透明な氷をとうしてうつっているの、研磨面にあるのではない。写真の倍率は(A)の右上隅に示した。スケールの1目盛が 10μ である。矢印は研磨の方向を示す。

写真(B)は研磨後約30分たってから同じ場所にあらわれた熱腐蝕像である。一直線の結晶粒界を境にして上下の蝕像は全く異なった様相を示している。すなわち粒界より上側にある結晶粒(a)では、大部分の蝕像は、平均の長さが約 30μ の細長い直線状の溝で互に平行に分布している。しかし、ところどころ短かい縦方向に走る蝕溝もある。この写真で、すぐ気の付く特異な現象は、Xの2つの固形粒子を中心として半径約 250μ の範囲に蝕像のない部分(etch pits free zone とよぶ)がみられることである。このような pits free zone は、熱的腐蝕法、化学的腐蝕法とを問わず、しばしばXのような固形の包含物のまわりに観測されるのであるが、その理由は明らかでない。このような包含物は、もとから氷のなかに含まれていたものか、あるいは、研磨のときに外部から無理に氷の中に押し込められたものか、その何れかであろう。このような固形の包含物があると、研磨の際にうける氷の表面の塑性変形は、そのまわりではそれらがない場所にくらべてちがってくるであろう。包含物のまわりに形成されるであろう特有な歪の場が蝕像の発生に特有な分布をあたえたのか、または研磨の際の摩擦熱によって固形の粒子からある種の物質がとけ出して粒子の周囲に円形に拡散し、これが蝕像の発生を部分的にふせいでのかもしれない。

粒界の下側の結晶粒(b)の上にあらわれた蝕孔は(a)とは全く異なっていて、その方向は一見まちまちだし、なかにはカギ形に折れまがっているものもある。そこで、なぜこのようないろいろな形の蝕孔があらわれるか、それらは結晶学的方位とどういう関係にあるかが問題となる。

写真(C)は結晶粒の結晶学的方位を知るもっとも簡便な方法としてよく使用されている樋口⁴⁾の方法によって、(B)と同じ場所に蒸発ピットをつくったものである。樋口の方法は、氷の研磨に0.5~1%のうすいレプリカ液をかけて、溶媒の2塩化エチレンを蒸発させる。そのあとにはFormvarの薄膜が残る。この薄膜は氷の表面のレプリカをつくるSchaeferの方法として、まえがきの中ですでにのべた。Schaeferはこのレプリカ膜をはがして、膜面にレプリカされた氷の表面構造を観測したが、樋口はレプリカ液を氷の表面にかけてから溶媒が蒸発し、Formvarの薄膜が形成されてゆく過程を観測中、Formvarの薄膜と氷との界面に写真(C)に示すような蝕孔が発達してゆくの気付いた。写真(C)はレプリカ液をかけて約15分後の写真である。樋口は、Formvarの薄膜に顕微鏡的な小孔があつて、その小孔を通じてゆっくりと氷の蒸発がおこり、その結晶面に特有な形の蒸発ピットをつくと解釈した*。これらの蒸発ピットは時間と共にどんどん成長し、互に連がりあつてやがて氷の全表面を覆ってしまう。だから適当なときに写真をとれば、その結晶面に特有の形をした蒸発ピットが観測される。(C)のピットの形から、結晶粒(a)の表面はc軸に平行な $\{11\bar{2}0\}$ **に近い結晶面の一つであり、結晶粒

* この樋口の解釈の正しいことは、その後われわれの追試によって確認された(1)。

** 記号{ }は同類の指数をもつ面群を代表していることを示し、()は特定の結晶面を示す。

(b)の表面は明らかに c-軸に垂直な底面(0001)をあらわしている。以下、本論文では研磨面の結晶学的方位を知るために、この方法がしばしば使われる。Formvar の薄膜の小孔を通して、水蒸気の蒸発でできる写真(C)のようなピットも一種の熱腐蝕像である。しかし、このようなピットは本論文で取扱ってゆく、氷の自由表面での蒸発によってできるピットとはその成因において根本的に異なっている。Formvar 膜を通してできるピットは、結晶面に特有の形をあら

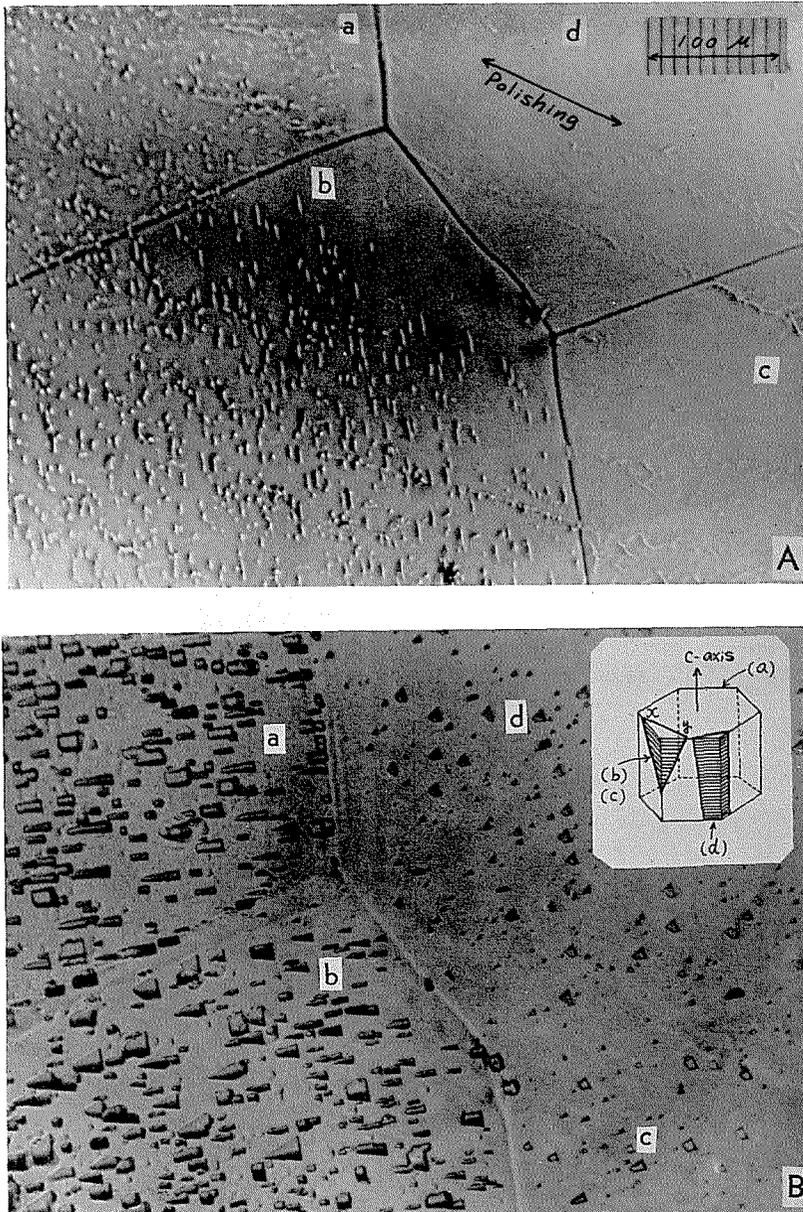


Fig. 2. (A) Thermal etch pits developed on various grains, (B) evaporation etch pits produced by Formvar application

わすので結晶方位の決定には大変便利であるが、氷の表面構造とは全く関係がない。両方のピットの名称の混乱をさけるため、本論文では、Formvar 膜を通してできる蒸発ピットをかりに“樋口ピット”と呼ぶことにする。

さて、(C)の樋口ピットの形状から(B)の熱腐蝕像に次のような解釈を与えることができる。結晶粒(a)では熱蝕像はその大部分がc軸に垂直な底面に沿って発生している。これは結晶粒(a)の表面では研磨によって生じた摩擦が主に氷の底面に沿って起こったことを示してい

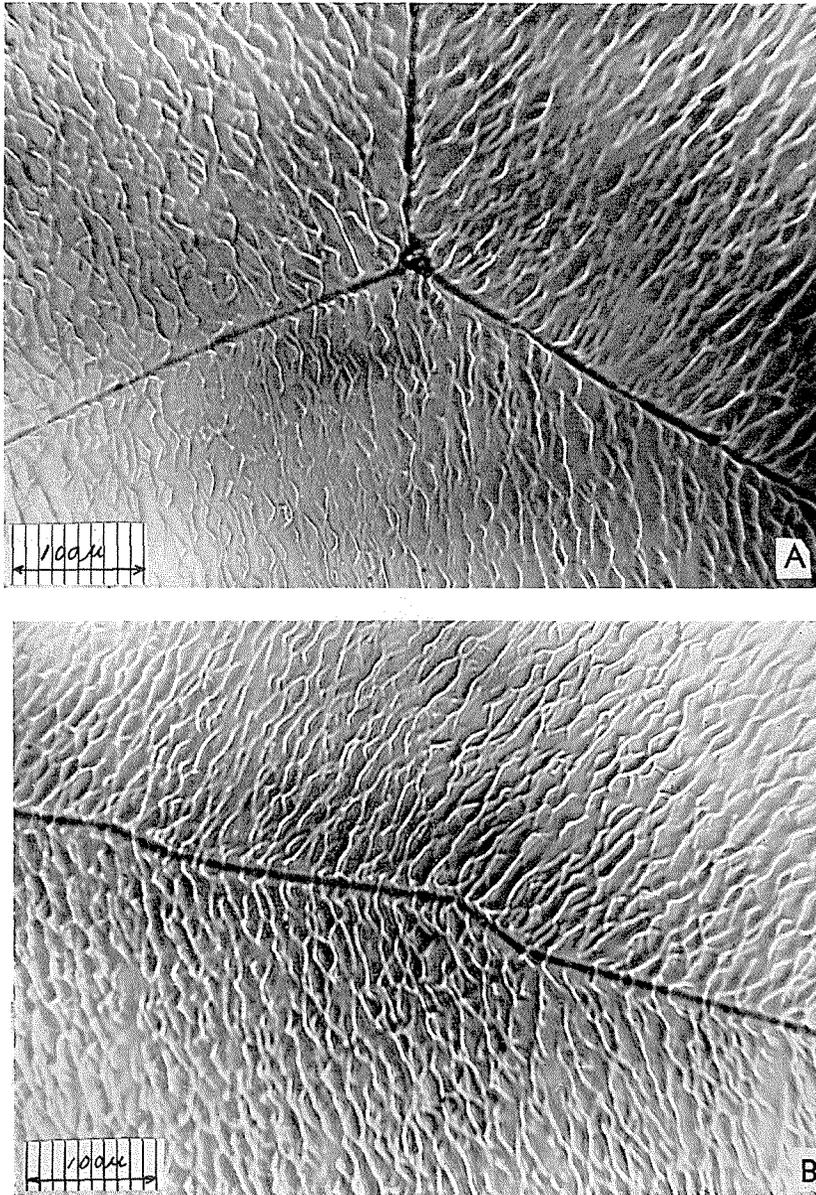


Fig. 3. Network of thermal etch pits produced by free evaporation

る。これに反し、底面がでている結晶粒 (b) の表面にあらわれた蝕像は、一見したところ、(a) のような平行性がなく、あるものは右に、あるものは左に、またあるものはカギ形に曲っていて、研磨方向にもとくに関係があるように見えない。底面の蝕像の方向と結晶学的方位、及び研磨方向との関係は第 IV 節でくわしくのべることにする。

第 2 図及び第 3 図は多結晶氷のいろいろな結晶面のうえにあらわれた熱蝕像の写真である。第 2 図 (A) では、(a), (b), (c), (d), 4 個の結晶粒が相接している。黒い矢印は研磨方向を示す。絹布で研磨して約 20 分後の写真である。(B) はこのあとで同じ場所にレプリカ液をかけてつくった樋口ピットである。(B) 図の右上隅にかいた氷の結晶の模式図から判断されるように、結晶粒 (a) はほぼプリズム面 $\{10\bar{1}0\}$ に近い結晶面がでており、結晶粒 (b) 及び (c) は模式図でハッチをいれたような面がでていることがわかるであろう。(A), (B) 両方を比較して、熱蝕像のあらわれかた、いいかえれば研磨によって受ける損耗の様相が結晶面によってどんなに異なるかがわかるであろう。結晶粒 (b) の場合、熱蝕像のむきは研磨方向に向いているのではなく、底面に沿って、右上の模式図でいえば \overleftarrow{xy} の方向に走っている。結晶粒 (a) の表面では熱蝕像は十分に発達していないが、その走向は結晶粒 (b) と同様底面に沿っている。第 1 図 (B) では熱腐蝕像は黒く、第 2 図 (A) では白く写真に撮影されている。これは顕微鏡の焦点の合せ方による。蝕像は顕微鏡の照明を斜光にしてやっと検出できる程度である。蝕像は、一見浮き上って見えるが、実際の氷の表面では凹んでいる。

第 3 図は通常の市販氷の表面を -10°C の温度でガーゼでよく研磨したあと、約 30 分放置して撮影した熱腐蝕像の網目構造である。その走る方向が各々の結晶粒の結晶学的方位によって如何に異なるかという一つの例としてかかげた。

(b) 結晶面による傷痕のつきかたの差異

II 節でのべたように、試料面はまず研磨紙 No. 320 で荒砥ぎし、No. 400 で研磨し、最後に絹布またはガーゼで磨かれた。氷の表面が鏡のように滑らかになっても、顕微鏡で注意してみると、ところどころ、第 4 図に示すように、もとの研磨紙による深い傷痕がのこっている場所がある。しかも、傷痕のつきかたは、結晶面によって著しく異なるのである。第 4 図 (A) で左上方から右下にかけて走る一本の傷痕を注意しよう。結晶粒界をはさんで左側の (a) の結晶面では傷痕はほとんどみえないのに、粒界を越えて (b) の結晶面に入ったとたん深い溝をつくっている。写真 (B) は同じ視野にレプリカ液をかけてつくった樋口ピットである。このピットの形から (a) はピラミッドに近い面、(b) は完全なプリズム面がでていことがわかる。そのほか、よく注意してみると、研磨方向にならんだ大ていの傷痕は粒界を越えてプリズム面に入ってから急に濃くなっていることがわかる。この写真は、プリズム面は高い指数のピラミッド面に比べて摩耗を受けやすいことを意味する。傷痕のつきかたは、結晶方位だけでなく、その結晶面の硬さ、研磨方法にも関係する。

第 5 図に更に同様な傾向を示す写真をかかげよう。第 5 図 (A) は 3 つの結晶粒 (a), (b), (c), が互にほぼ 120°C の角度で接した市販氷によくみられる例である。結晶面 (a), (b) にはほとんど研磨の痕跡がみられないのに結晶面 (c) では (a) と (b) との粒界を越えたとたんはげしい流動

を示す痕跡がみられる。この(c)面はのちにレプリカ液をかけてつくった樋口ピットの示すごとくプリズム面である(B)。なお、ピットが写っていないが結晶面(a)と(b)との二つはほぼピラミッド面に近い面である。ここで再び、写真(A)の結晶粒(c)のなかに、固形の包含物を中心にしてある幅を残して円形に蝕孔がとりかこんでいるのを注意しておこう。つぎに、一条の傷痕

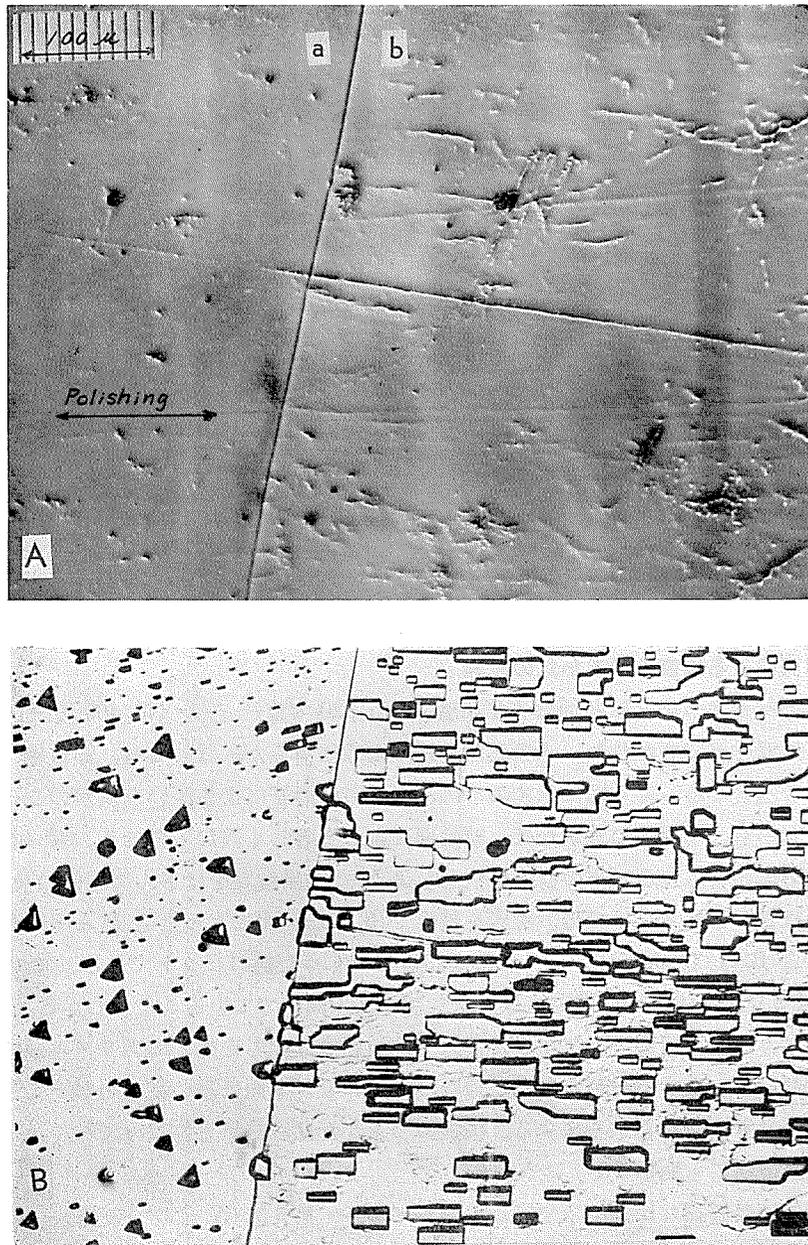


Fig. 4. (A) Difference of scratches made through two different grains
(B) Evaporation etch pits produced by Formvar film application

mn に注目しよう。そしてレプリカ液をかけて約 15 分後に撮影された写真 (B) の同じ傷痕 mn と比べてみよう。興味あるのは, mn の一部に成長しつつある四角な樋口ピット S の内部では, 斑点の列がとぎれて消えている点である。このピットの深さは顕微鏡の焦点深度からはば数 μ と推定されるから, 斑点状の傷痕の深さはあまり深くない。ピット S の成長と共に蒸発してしまったか, それともレプリカ液の溶媒 2 塩化エチレンにとけてしまったものと考えられる。第

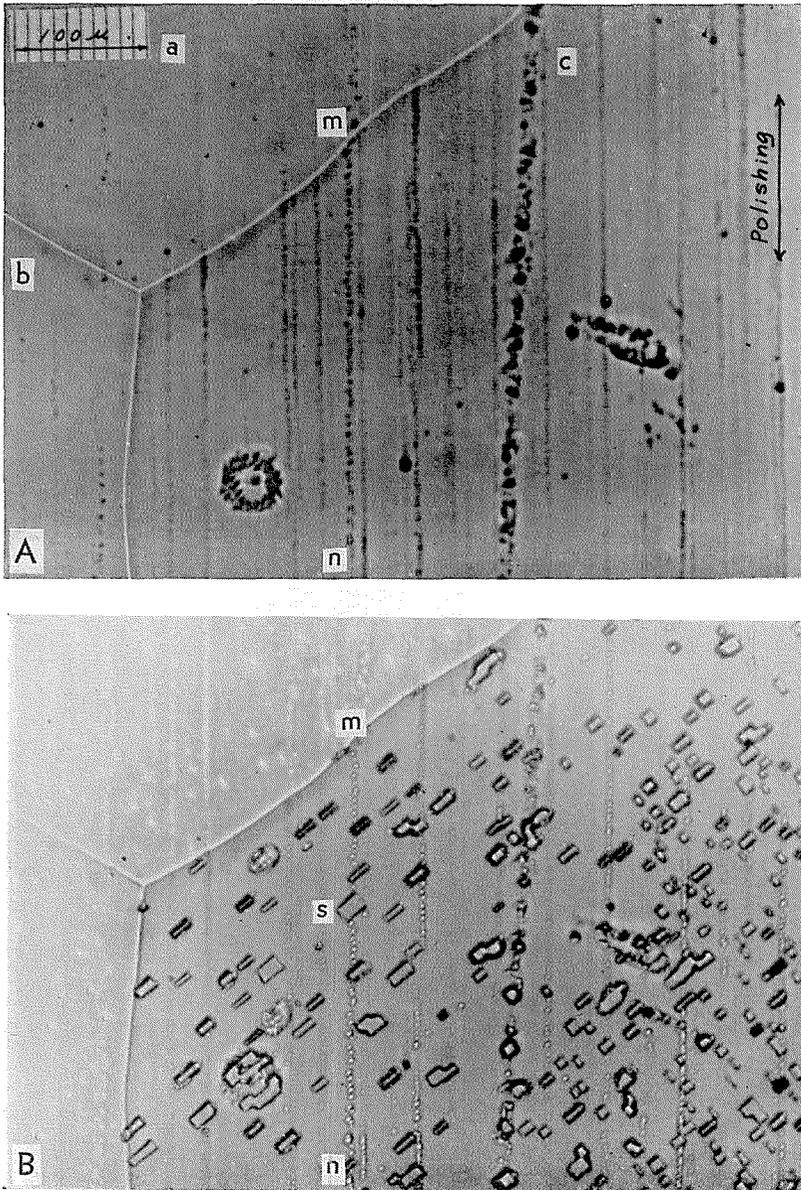


Fig. 5. (A) Difference of scratches made through two different grains
(B) Evaporation etch pits produced by Formvar film application

6図は、c軸に平行な $\{11\bar{2}0\}$ に近い一つの結晶面を c軸にほぼ平行と、直角との2方向に区別して研磨したときの摩耗の差異を示す。(A)は、研磨方向が少し c軸に傾むいたが、ほぼこれに平行に研磨した場合、(B)は、同じ結晶面を c軸に垂直に研磨した場合である。両方の場合 \overline{XY} から上方の部分の蒸発ピットは、研磨後約1時間たってから研磨面の一部にレプリカ液を

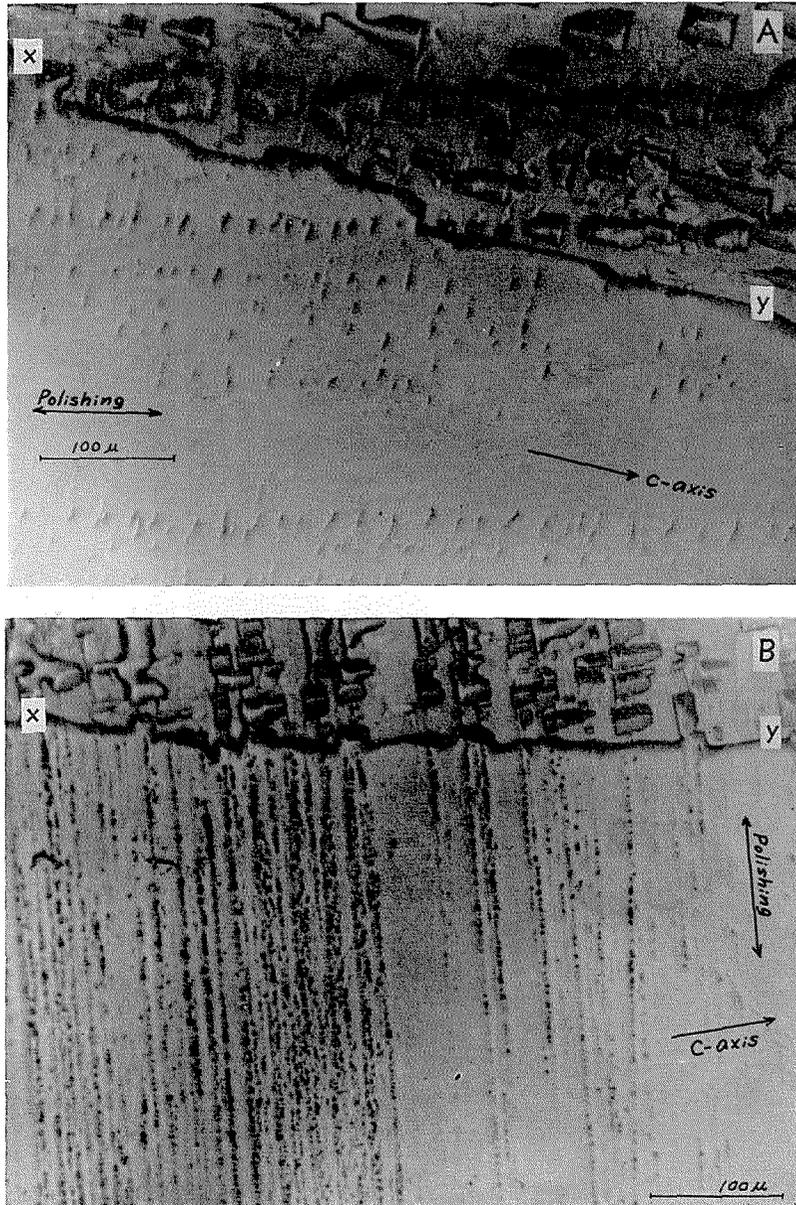


Fig. 6. Difference of surface abrasion on $\{11\bar{2}0\}$ plane with different polishing
 (A) Polishing applied approximately parallel to c-axis
 (B) Polishing applied approximately perpendicular to c-axis

かけてつくったものである。 \overline{XY} から下の部分は空気中にさらされている部分である。(A)の場合には研磨方向に $20\sim 30\ \mu$ の間隔で c 軸に垂直な蝕溝がならんでいる。しかし(B)では摩耗の様相は全く違って、c 軸に直角に無数の傷痕が観測される。一条の傷痕は長さ 1 cm 当り約 2000 の小孔の列からなっている。しかし、c 軸に垂直に研磨すると何時でも (B) のような摩耗を受けるかというとは必ずしもそうとは限らない。先に示した第 1 図の結晶面 (a) のよう

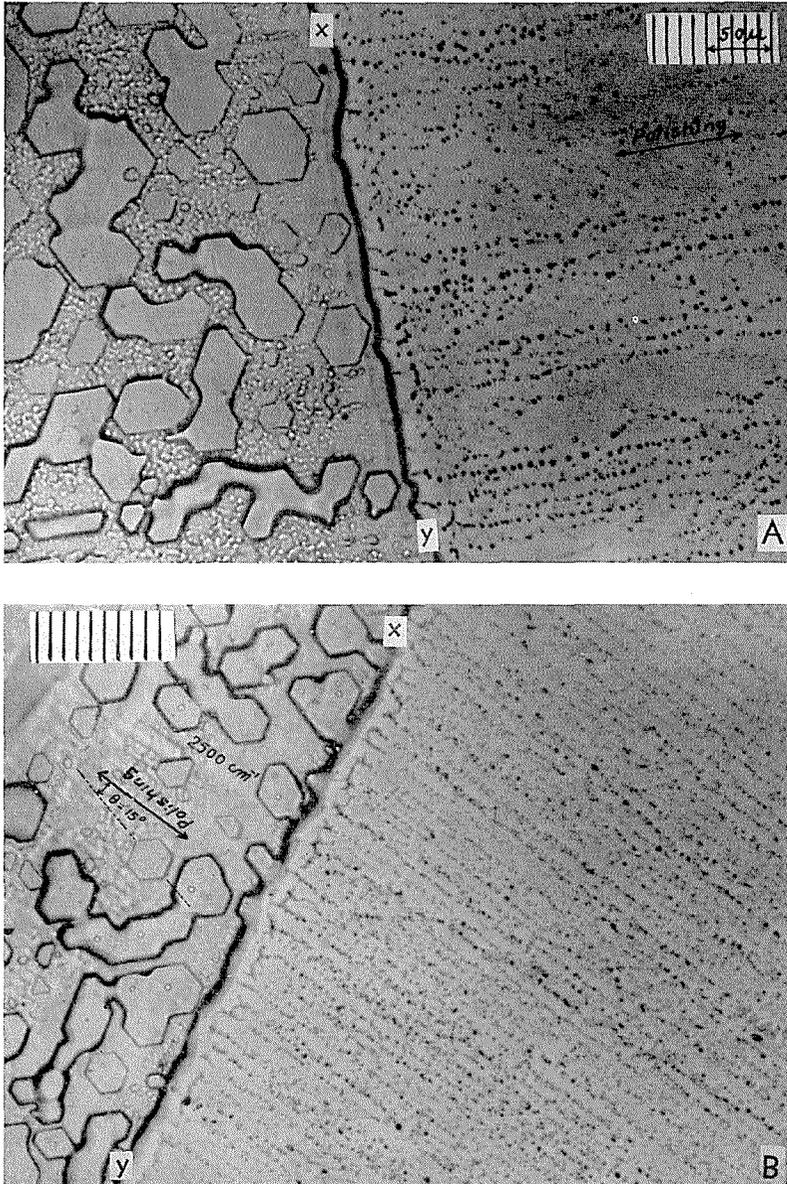


Fig. 7. Surface damage on the basal plane produced by light rubbing with cotton gauze

に線状の蝕溝群が現われることもある。このように、傷痕はある場合には斑点状の列になったり、ある場合には線状の細長い溝になったりする。このようなちがいは多分研磨面に加える圧力の大小や、研磨する布の性質、結晶面固有の硬度にも関係するであろう。しかし、大体において強い圧力で研磨したときは線状の蝕溝が現われ、軽く研磨すると点状の傷痕になる。しかし今のところ、その限界点を量的にいうことはできない。

(c) 氷の底面 (0001) に現われる蝕像

前節で、研磨面にあらわれる熱蝕像が、研磨の際に加える手加減によって、点状の条痕になったり、或は線状の深い溝になったりすることをのべた。このことは、氷の底面 (0001) を研磨した場合にも同じようにいえる。

第7図(A), (B), は底面をガーゼで小さい圧力で研磨したあと約1時間放置し、研磨面の一部にレプリカ液をかけて樋口ピットをつくり、熱蝕像と結晶方位との関係をしらべたものである。 \overline{XY} から左側が Formvar の膜でおおわれた部分である。底面に特有な形の hexagonal な蒸発ピットが膜の小孔を通じて発達しているのがみえる。(A) は a-軸に平行、すなわち $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ * 方向に研磨したもので、(B) は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の方向と約 15° の角度で研磨した場合である。第6図(B)と同じように点状の傷痕が平行にならんで観測される。一条の傷痕にならぶ斑点の線密度は(A)の場合、約 $1500 \cdot \text{cm}^{-1}$ で、(B)の場合約 $2200 \cdot \text{cm}^{-1}$ である。(A), (B), ともに hexagonal な蒸発ピットの内部には斑点はみられない。おそらく蝕孔は2塩化エチレンにとかさされたものと思われる。hexagonal な蒸発ピットの深さはせいぜい数 μ である。

次に氷の底面をガーゼでやや強く研磨すると、細長い直線状の蝕溝が現われる。

第8図及び9図がその二つのよい例である。両面において、研磨方向は(A)がほぼ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の方向、(B)が $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の方向である。これらのうち第8図(B)のみは他の3つに比べてやや強く、表面が少し融けるぐらいの気持ちで(勿論研磨面に水膜が感知される程ではない)研磨したものである。何れも \overline{XY} は、研磨面の一部にレプリカ液をかけて hexagonal な蒸発ピットをつかった膜面の境界を示す。レプリカ液は研磨後約1時間たってからかけられた。第8図(B)を除いてどの写真にも研磨方向にならぶ点状の傷痕と、研磨方向とは無関係に走る多くの直線状の蝕溝とがみられる。最も強く研磨された第8図(B)面では点状の傷痕はみられず、直線状の蝕溝のみが観測される。Formvar 膜がかかっている境界 XY の近くには、境界から研磨面ににじみでた2塩化エチレンによって腐蝕された蝕溝がみられる。

さて、興味の中心は、強い研磨の結果あらわれた直線状の蝕溝の走る方向が、底面の結晶学的な2つの方向、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 及び $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ とどういう関係位置にあるかである。これに関しては(e)の項でくわしくのべることにして、まずこのような蝕溝が研磨直後からどのような経過をたどって発達してゆくかを調べてみよう。

(d) 底面にあらわれる蝕溝の発達過程

うえに示した細長い蝕溝は、研磨直後に突然あらわれるのではない。第II節でのべたように、氷の表面はとけないように注意してみがかれた。しかし、試料の厚さは約10 mm もあ

* $\langle \rangle$ 印は同類の指数をもつ方向の一つを代表するものとする。

り、しかも氷は熱の不良導体であるから、研磨直後の表面温度は、摩擦熱のため融点近くまで上昇していたにちがいない。研磨をやめて、顕微鏡の載物台にのせられた試料は、その瞬間から -15°C の冷たい空気にさらされる。それから熱腐蝕の原理に従って、ひどく損耗を受けた場所から優先的な蒸発がおこって蝕像が形成され始める。

どんな時間的経過をへて熱蝕像が形成されてゆくかを調べてみよう。

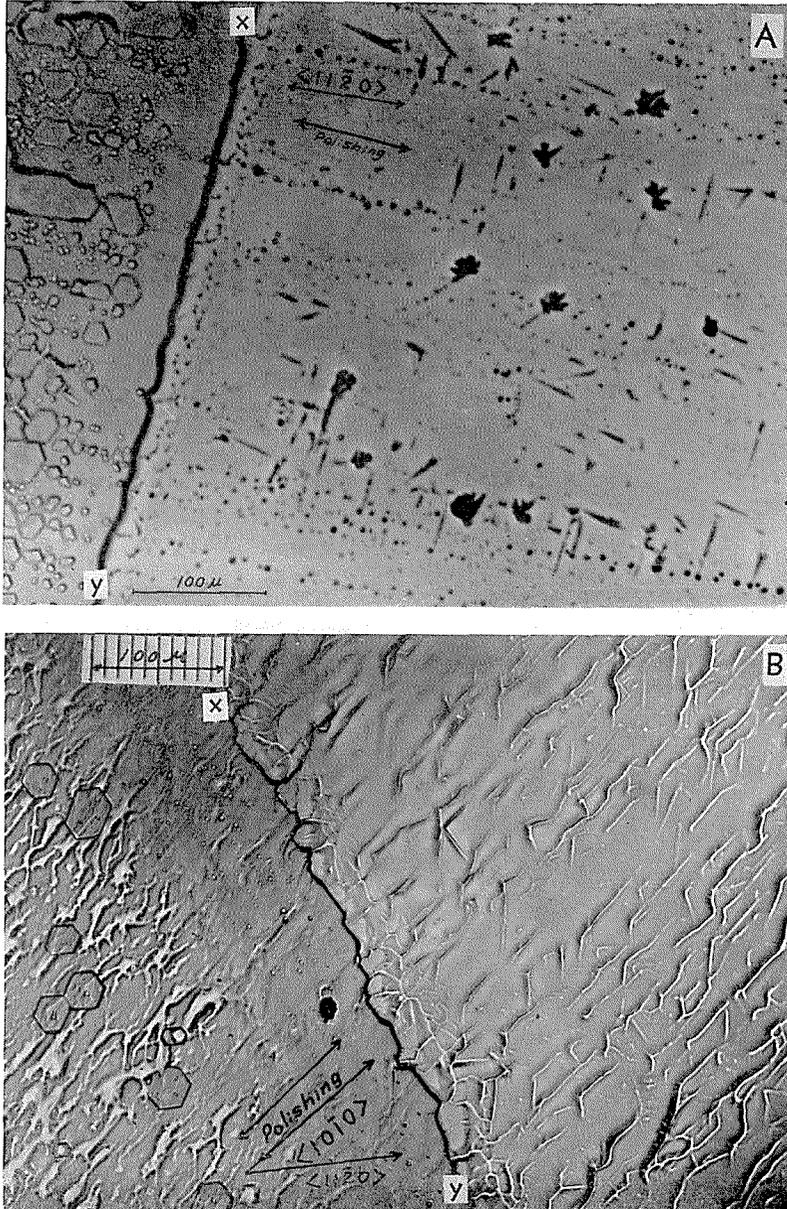


Fig. 8. Thermal etch channels which appeared on the basal plane rubbed hard with cotton gauze

第10図(A)は、研磨が終わってから5分後の氷の表面の顕微鏡写真である。試料はメンデンホール氷からきり出した単結晶の底面である。比較的大きなリング状の斑点と小さい白点が研磨方向に一列にならんでいる。研磨後5分しかたっていないから氷の表面温度はまだ

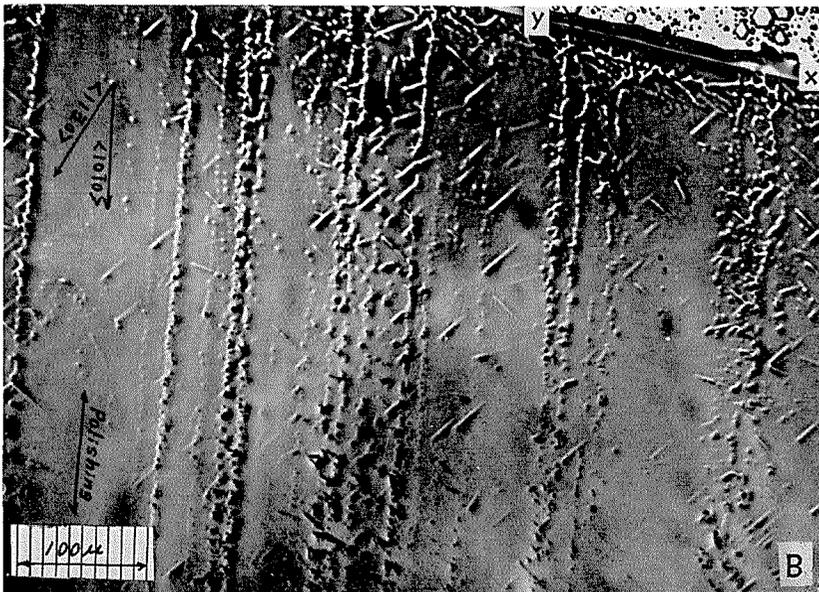
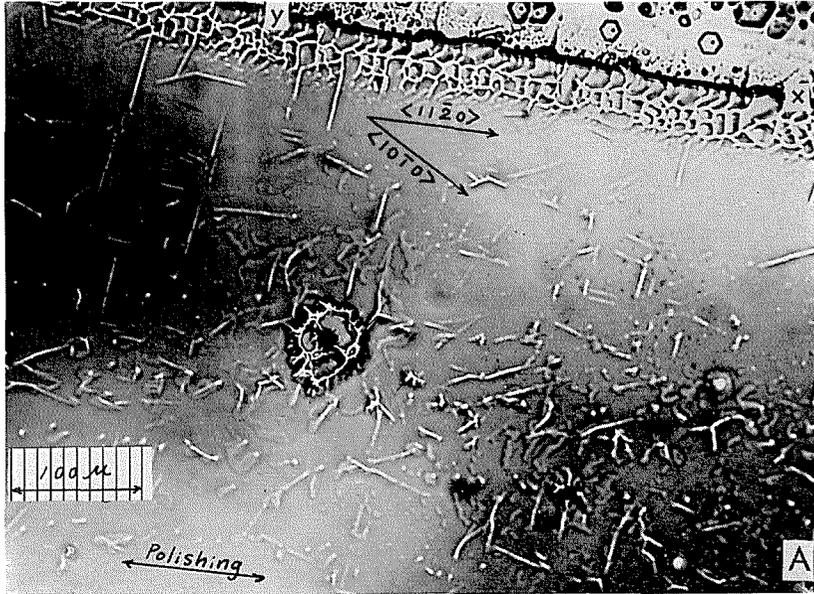


Fig. 9. Difference of surface abrasion on the basal plane with change in polishing direction

(A) Polishing applied approximately parallel to $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ direction

(B) Polishing approximately parallel to $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ direction

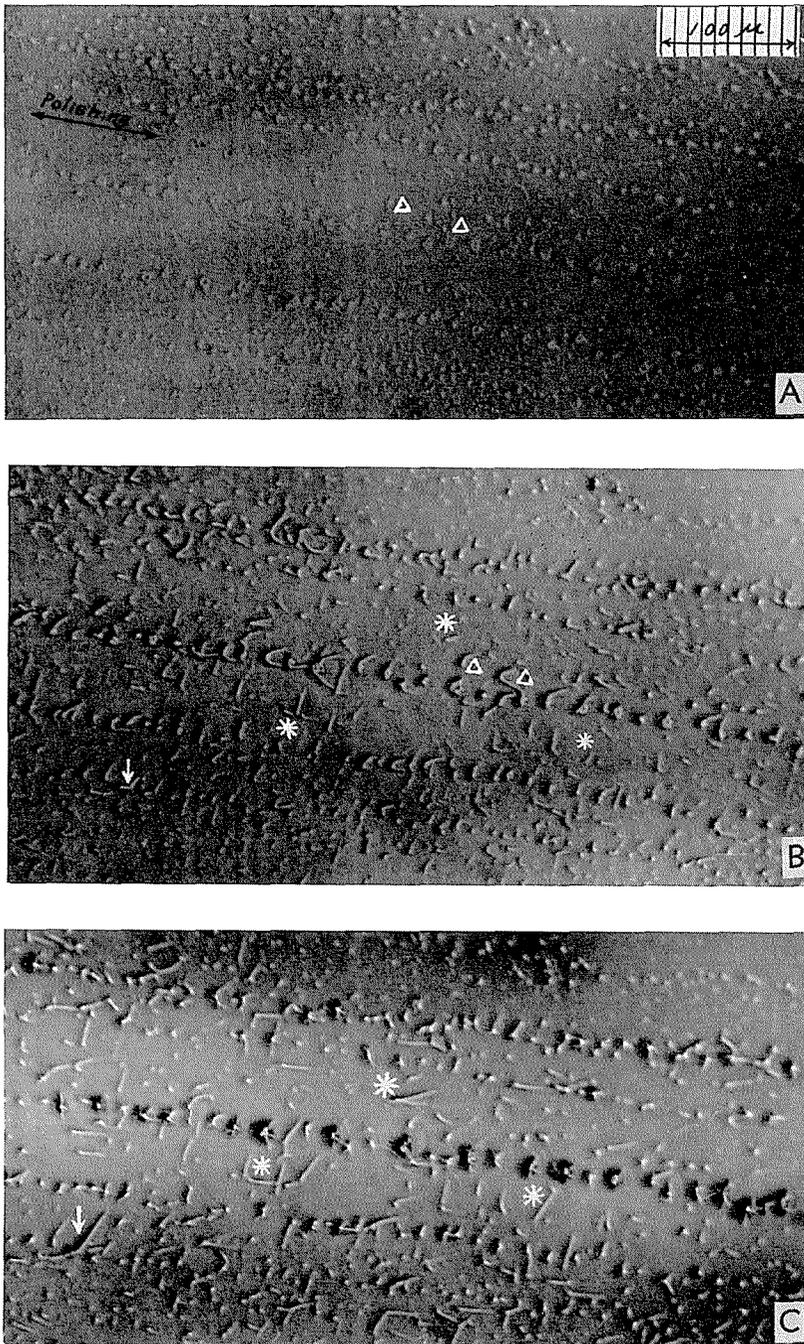


Fig. 10. Successive stages of development of the thermal etch channels on the basal plane

(A) 5 min after polishing, (B) 23 min, (C) 1 hour and 6 min

十分冷えきっていない。蝕溝の発達は十分でなく、斜光照明をほどこしてもコントラストは甚だ弱い。やや大きな斑点の列は、多分、研磨布の繊維によって表面がはぎとられたあとと思われる。

写真(B)を見よう。これは研磨後 23 分たったあとの同一表面である。表面温度は多分室温にまで下がったにちがいない。リング状の穴は蒸発してやや小さくなっているが、その穴から新しく蝕溝がのび始めているのがみえる。そのほか、斜めに走る点状傷痕との間に、研磨方向とはちがった方向に蝕溝が成長し始めている。研磨後 1 時間 6 分経過したあとの写真(C)では、そのような蝕溝の発達は著しい。(B)で白い△印をつけた蝕溝に注目しよう。この蝕溝は写真(A)では、同じ白い△印をつけた斑点から成長したものであるが、1 時間 6 分たったあとではほとんど完全に消失した。これとは反対に、*印をつけた蝕溝は(C)では著しく成長している。(B)で白い↑印をつけた蝕溝は(C)ではとなりあった蝕溝と互につながって一本のかぎ形の長い蝕溝に成長している。研磨面からは氷の蒸発がどんどんおこっている。それ故、損耗のうけかたが浅い場所にできた蝕溝は、あまり長時間放置すると蒸発して消えるが、損傷の程度が深い場所にできた蝕溝は消えにくい。しかし、これも一口以上放置しておくとも氷の表面は全くガサガサになる。研磨による塑性変形が表面からどのくらいの深さにまで達しているかは甚だ興味ある問題であるし、また氷の物理的、機械的性質を論ずるうえにも重要である。この点に関しては第 IV でのべる。

(e) 底面にあらわれた蝕溝の方向と a-軸との関係

第 8, 9, 10 図にみられるごとく底面にあらわれる直線状の蝕溝の向きは研磨方向と無関係であるようにみえる。しかし、底面の結晶学的方位、たとえば a-軸とはどんな関係位置にあるかは調べておくべき問題である。このためには、第 8, 9 図に示したように、研磨面の一部にレプリカ液をかけて hexagonal な蒸発ピットをつくり a-軸の方向をきめる。この hexagonal な蒸発ピットは“氷の底面の一分子面における分子配列をあらわしている”という樋口の結論を承認するとすれば、これらピットの 6 つの辺はそれぞれ 3 つの a-軸に平行である。

第 11 図は、研磨面に自由蒸発であらわれた蝕溝と、その一部に、レプリカ液をかけてできた hexagonal な蒸発ピットとを模式的に画いたものである。 \overline{XY} から上の部分が Formvar の膜で覆はれている。いま、熱腐蝕でできた蝕溝の向きと、a-軸との関係を求めるために次のような方法をとる。たとえば、蝕溝 a に注目しよう。a に三角定規をあて、それを平行移動して蒸発ピット ABCDEF の一つの頂点 A から a に平行線 \overline{Aa} を引く。そして分度器で辺 \overline{AB} と直線 \overline{Aa} とのなす角度を測る。この角度 19.5° は蝕溝 a が氷の a-軸となす方位角である。蝕溝 a' は a に平行だから同じ方位角をもつ。次に、a' と交わる蝕溝 b の方位を求めよう。b に三角定規をあて、平行移動して六角形ピットの一つの頂点 C からこれに平行線 \overline{Cb} を引く。辺 \overline{BC} と直線 \overline{Cb} とのなす角 29° が蝕溝 b の a-軸に対する方位角である。分度器による角度の測定誤差は大きく見積っても 1° である。以下同様にして、蝕溝 c, d, の a-軸に対する方位は、六角形のピットの頂点 A, E からそれぞれ平行線 \overline{Ac} , \overline{Ed} を引くことによってそれぞれ 10° , 24° として求められる。このようにして測定した蝕溝の方位角は、底面の 2 つの主方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と

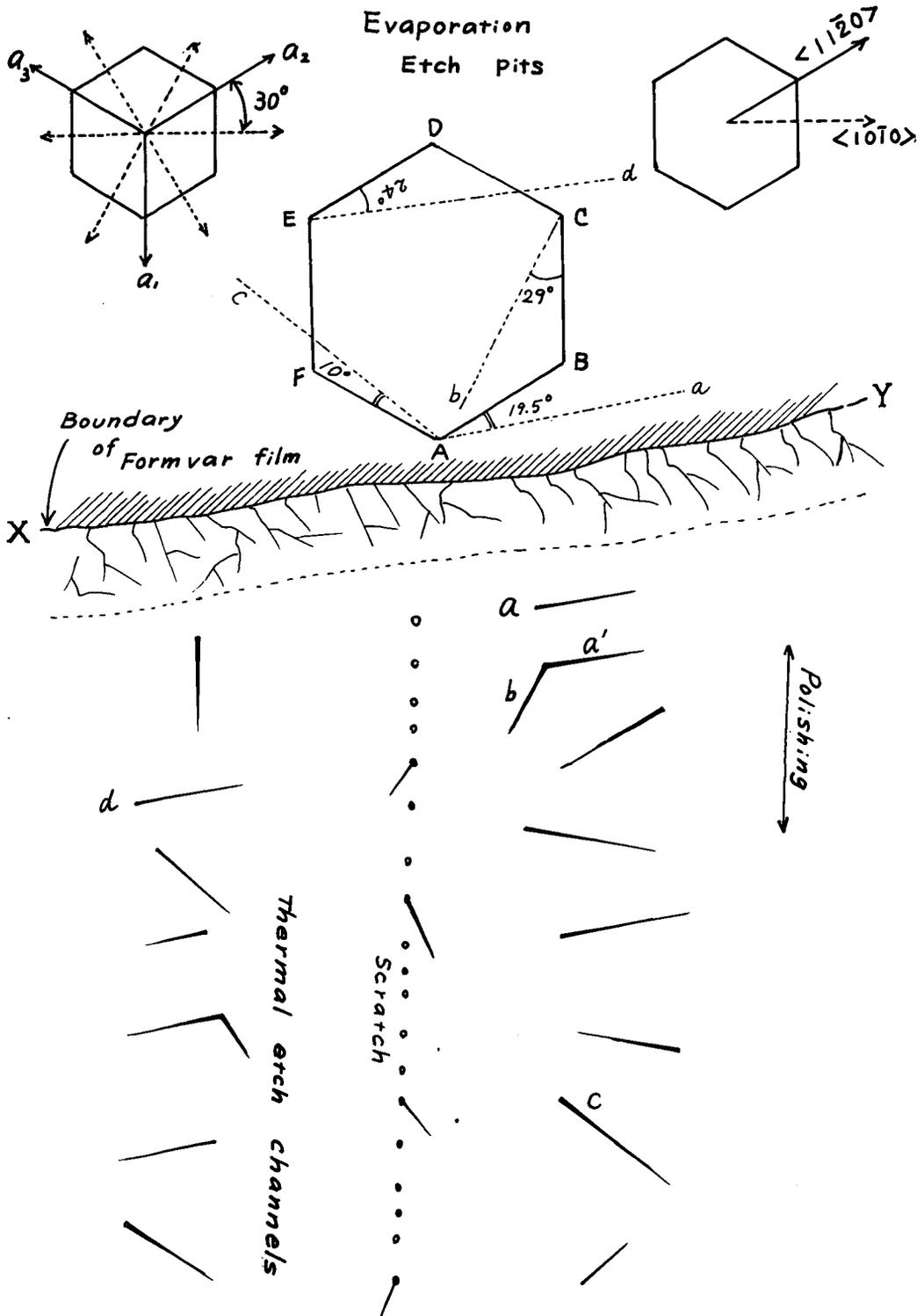


Fig. 11. Schematic diagram of the thermal etch channels and evaporation etch pits produced by Formvar film application, and method used to measure of azimuth angles of thermal etch channels in reference to the a-axes

$\langle 10\bar{1}0 \rangle$ とのなす角 30° 以内に分布する等である。

第 12 図に示す 4 つの頻度曲線は、このようにして測定した多くの蝕溝の a 軸に関する方位角の分布曲線である。各々の図にかきこまれた数字は、その頻度曲線を描くために測定した蝕溝の総数で、方位角は測定誤差を考えに入れて 2° 毎に分割してその頻度を求めた。なお、

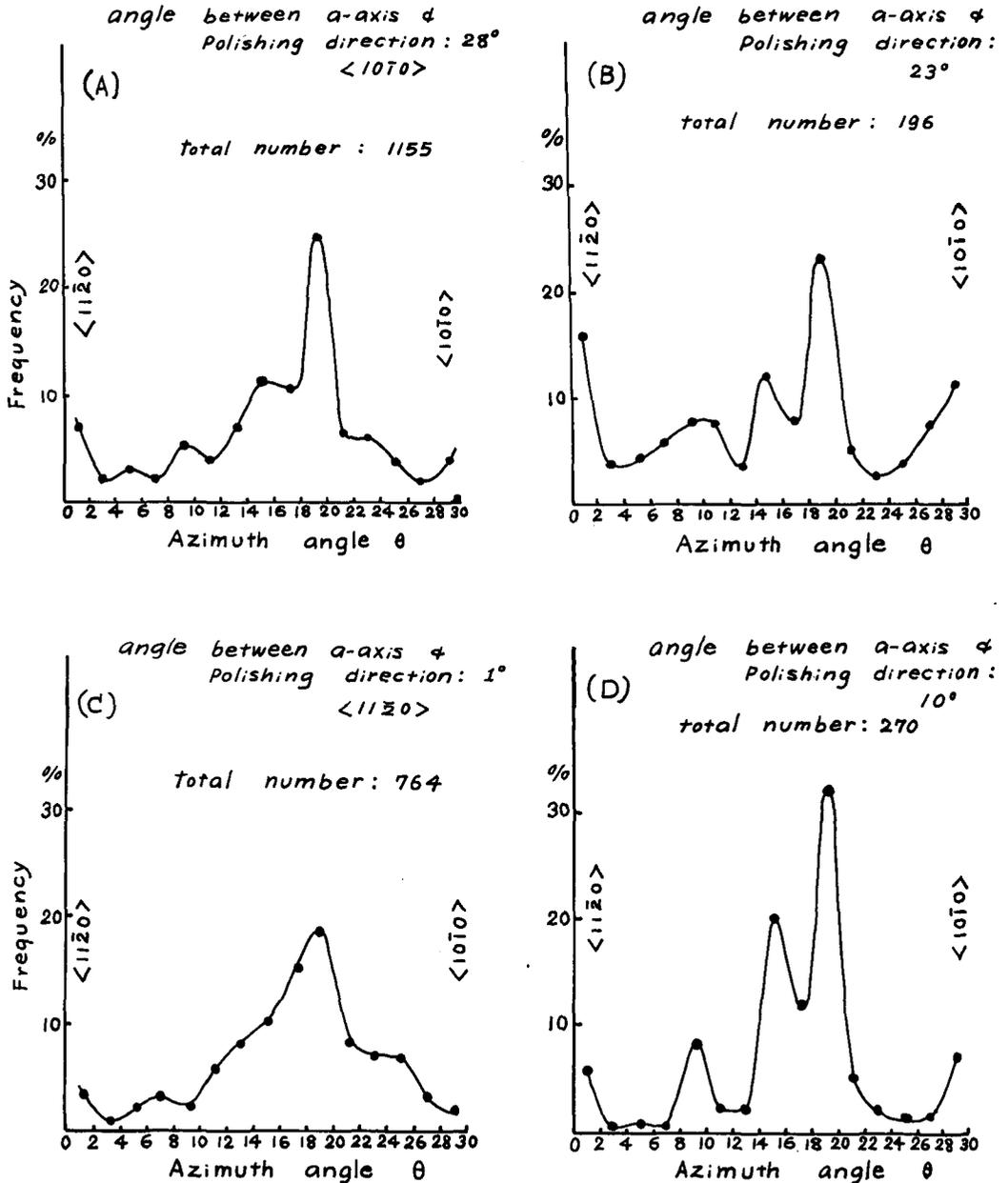


Fig. 12. The frequency distribution curves of the azimuth angles of the thermal etch channels measured in reference to the a-axes

第 11 図に示したように、Formvar film の境界線 \overline{XY} の近くでは、にじみ出た 2 塩化エチレンの化学作用による蝕溝が混っているので測定から除外した。第 12 図の (A) は研磨方向が a 軸と 28° 、すなわち $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に研磨した場合、(B) は a 軸に約 23° 傾いた方向に研磨した場合、(C) は a 軸に対する傾きが 1° すなわち、a 軸にはほぼ平行に研磨した場合、(D) は a 軸と 10° 傾いた方向に研磨した場合に現われた蝕溝の方位角の頻度分布曲線である。

第 12 図 (A), (B), (C), (D) の 4 つの頻度曲線を見ると、何れも方位角が 18° と 20° との間にある蝕溝の頻度が最大で、その次は 14° と 16° との間に、その次は 8° と 10° との間にピークが現われていることがわかる。このような頻度曲線の一般的傾向は、どのような方向に研磨されてもあまり変わらない。いま、かりに、底面にあらわれた蝕溝が、迂りによって生じた損耗が原因となって現われたとみなすと、底面の分子配列から期待される最も容易な迂り方向は、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ であり、それに次ぐのはこれと 30° の角度をなす $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向である。しかし、第 12 図にみられるごとく、どの曲線もこの 2 つの方向に最大の頻度を示さず常に 18° と 20° との間に最大頻度をもつのは解釈に苦しむ。なぜ研磨面にあらわれる蝕溝の方位角がこのような頻度分布を示すかは甚だ興味ある問題である。この点に関しては第 IV 節でくわしくのべることにする。

(f) 研磨にともなう微結晶の成長

われわれは第 II 節において、氷の表面を研磨する際に、カンナで削った表面を研磨紙 No. 320 で荒砥ぎし、次に目の細かい No. 400 で表面を平滑にして、最後に絹布またはガーゼで研磨するのとべた。絹布又はガーゼで鏡面のように仕上げられた氷の表面には、研磨紙による傷痕はほとんど除去されるが、それでも時々金剛砂粒子による傷痕が完全に除去されずに残っていることがある。このような傷痕のあとを注意深く観察すると、傷痕にそって再結晶にもづく微結晶の列が観測されることがある。

第 13 図は、このような原因で氷の底面に生じた微結晶の列である。(A) は研磨直後の写真である。a, b, c, d, ……のごとく大きさが $50\sim 100\ \mu$ 程度の微結晶が傷痕にそって一列にならんでいる。これら微結晶の下に黒くみえるぼやけた線は、研磨粒子によって深く結晶内部にまでつけられた割れ目の癒着面である。氷に割れ目ができて癒着すると癒着面には細かい気泡が規則正しくならぶ。写真 (B) は同じ試料面にレプリカ液をかけて蒸発ピットをつくったものである。一列にならんだ微結晶の列の両側には母体の結晶の方位をあらわす hexagonal な蒸発ピットがみえる。しかし、微結晶、a, b, c, d 等の内側にできた蒸発ピットは底面とはその方位を全く異にしている。これら微結晶は、Formvar の膜をはがして -15°C の空气中にさらし、一日放置しておくと、その大きさが $100\ \mu$ 以上の大きなものでない限り、蒸発で消失してしまう。これら微結晶は、研磨紙 No. 320 の粗い粒子の機械的な応力が原因となって再結晶したものにちがいない。

第 14 図はほとんどプリズム面に近い結晶面に同様な原因でできた微結晶の列である。母体の結晶面では c 軸は少し傾むいているがほとんど紙面内にある。(A) は研磨後 10 分の表面である。上から下に一列にならぶ、はっきりした境界をもつ微結晶列と、そのまわりに境界のあまりはっきりしないモザイク模様を観察される。このような模様は底面を研磨したときには観

測されなかった。これらモザイク模様はその境界があまりはっきりしていない点から想像できるように、ごく浅いものであろう。傷痕に沿ってできた再結晶による結晶群の一つ S に注目しよう。(B)はこの同じ視野にレプリカ液をかけて蒸発ピットをつくったものである。(B)にみられるごとく結晶 S では母体のプリズム面とは約 90° 回転した底面がでていることが、その内部にできた hexagonal ピットから証明される。すなわち、S では c 軸は紙面にほぼ垂直にた

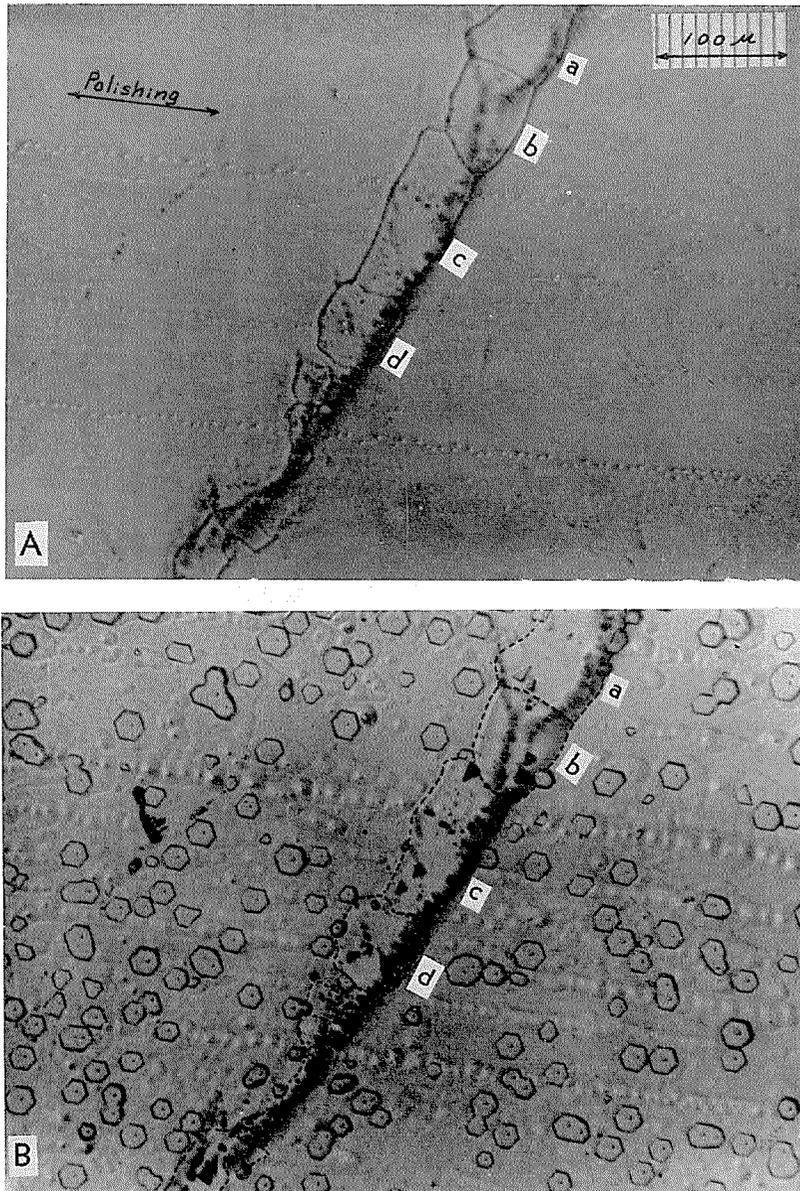


Fig. 13. (A) Microcrystals developed along a groove scratched by a coarse grain of corundum and evaporation etch pits produced by Formvar film application. (B) Recrystallization

っているのである。(A)にみられた、境界のはっきりしないモザイク模様の微結晶は、厚さがごくうすくてレプリカ液の溶媒2塩化エチレンに溶解されてしまったか、またはその orientation が母体の結晶面と同じであったか、ピットの形状からは感知できるような方位の変化は観測されない。

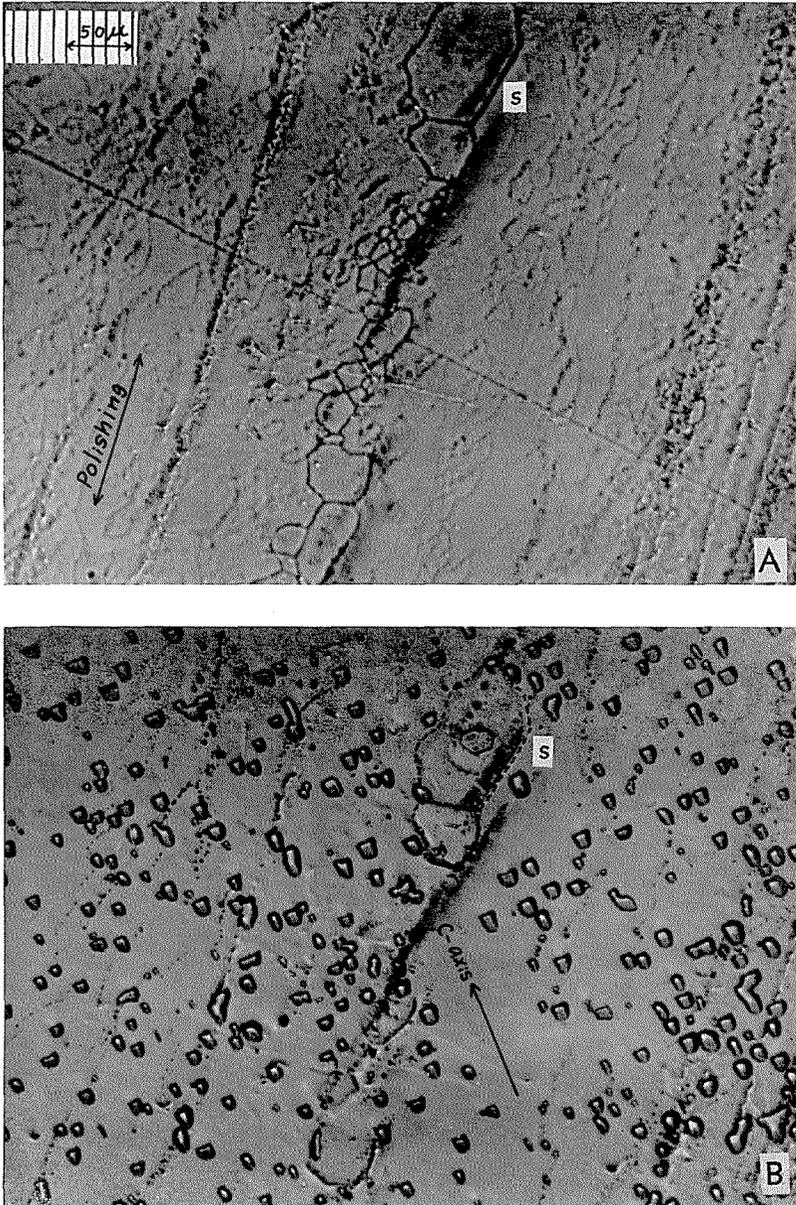


Fig. 14. (A) Microcrystals developed along a groove scratched by a coarse grain of corundum
(B) Crystal S shows a hexagonal etch pit

第15図は、c軸に平行なプリズム面を研磨したとき出来た微結晶である。(A)は研磨後約10分、(B)は同じ視野にレプリカ液をかけて樋口ピットをつくった写真である。結晶粒は2つの結晶境界にまたがって成長しているがその結晶学的方位は何れの結晶にも属さない。結晶粒はほぼピラミッド面に近い面をあらわし、Sは母体の結晶面と同じ面がでているが、そのc軸

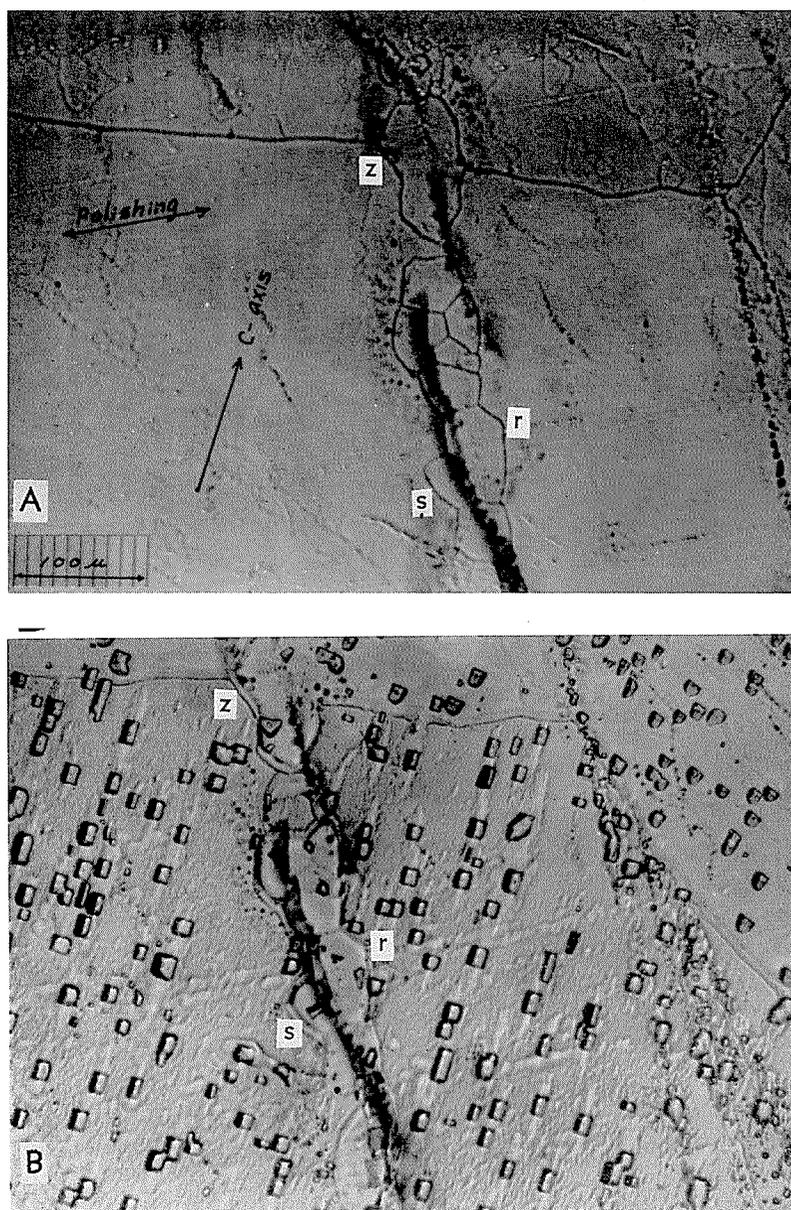


Fig. 15. (A) Microcrystals developed along a groove scratched by a coarse grain of corundum
 (B) evaporation etch pits produced by Formvar film application

の方向は母結晶のそれと約 45° 回転している。

以上第 13, 14, 15 図に示した微結晶は研磨紙の粒子の強い応力によって再結晶したものである。研磨に際しどのような機械的歪が結晶に与えられ、それからどのような過程をへて再結晶がおこったかはよくわからないが、その成長速度はかなり速いようである。

(g) ガラスと氷との凍着面にあらわれた熱蝕像

ガーゼでふいてきれいにしたスライドガラスを裏面から手のひらであたため、氷をのせ

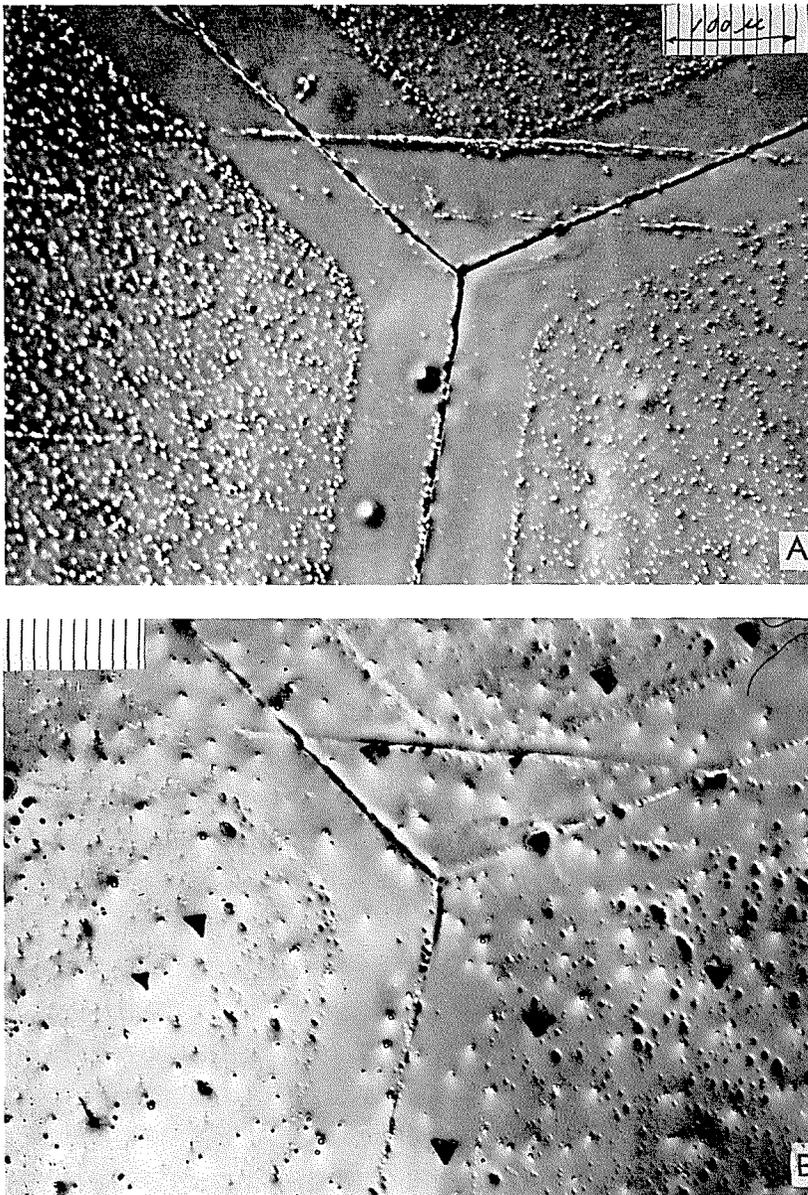


Fig. 16. Zone along grain boundaries free of etch pits

る。氷は手のひらからの伝熱によって、少しとける。このとき氷をガラス面に軽く押しつけながら -15°C に冷えた机の上において凍らせる。暫く放置してから、氷とガラスの凍着面に軽いショックをあたえると氷はガラスの表面から離れて、平滑な凍着面があらわれる。この凍着面をしばらく空気にさらしてから顕微鏡で写真をとったのが第16図(A)である。Y字形の結晶境界をはさんでその両側に約 $50\ \mu$ の帯状に、etch pits-free-zone がみられる。(B) は同じ面にレプリカ液をかけて蒸発ピットをつくったものである。黒い△形のピットはこれらの結晶面がピラミッド面に近いことをあらわしている。第1図(B)で、氷のなかにある固形の包含物(inclusion)の周囲には熱腐蝕孔のない部分が円形にできることを示した。その説明の一つとして、固形粒子から或種の物質が氷の表面に拡散して蝕溝の発生を阻止したのであろうと説明した。この場合にも同じような説明が可能である。氷の結晶粒界には通常不純物が濃縮されている。氷の面が少しとけて、ガラス面に押しつけられたとき、粒界からとけ出した不純物が粒界の両側に拡がって蝕孔の発生を防いだと考えることができる。

IV. 実験結果に対する討論

Bowden, Tabor⁵⁾によれば、金属のような硬い物質でも表面を研磨すると、研磨材料と研磨面との間の摩擦熱によって研磨面の軟化または融解がおこるといふ。固体の研磨面は古くは Beilby⁶⁾によってくわしく研究され、研磨面には金属、非金属とを問わず“Beilby layer”とよばれる無定形構造の層ができると考えられている。その層の厚さは研磨面の材質や物理的性質によって異なるが数 \AA (10^{-8}cm) から数百 \AA であろうと推定される。事実、金属の研磨面の電子廻折像は無定形構造であるか、または非常に細かい微結晶の集合した層であることを示す。“Beilby layer”の厚さは、一般に非金属結晶の方が金属結晶よりも厚いといわれている。しかし Bowden, Tabor の著書によれば、方解石のようなものは劈開面を研磨すると Beilby layer は形成されず、小角度で劈開面に傾いた結晶のモザイク構造になるが全体として単結晶の性質を失わないという。それ故、研磨面が常に無定形構造をもつということに対して疑問をもつ学者もいるようである。しかし、何れにしても、研磨という操作によって粗い結晶表面が鏡のように平滑にされるのであるから、おそらく表面では Bowden らのいうように摩擦熱による軟化がおこり、表面の物質が流動して、表面の傷痕や不規則な凸凹を埋めならしてゆくにちがいない。

氷の場合、研磨は -15°C の低温室で、その温度に冷えている厚さ $10\ \text{mm}$ 、幅 $25\ \text{mm}$ 、長さ $50\ \text{mm}$ の試料について行なわれた。研磨面には感知されるような表面融解はみとめられなかったが、研磨直後の氷の表面温度は融点に近い温度に達していたことは疑いない。研磨を終った試料はすぐ顕微鏡の載物台の上のせられる。研磨面は -15°C の冷たい空気にふれて表面温度は下り始める。それと同時に表面から蒸発がおこる。もし研磨面から一般的な蒸発がおこるとすれば、研磨面には何の模様も観測されないであろう。しかし、研磨によってひどく損耗を受けた部分や欠陥のある場所からは、相対的に強い蒸発がおこって深くほれ込んでゆく。これが熱腐蝕の原理である。研磨面の温度が低温室の温度に一致したあとでも低温室の湿度は通

常低いので蒸発はつづいてゆく。

そこで問題はどのような機構でこのような熱腐蝕の原因となる損耗が生ずるかである。

まず最初に、c軸に平行な面を研磨したときにあらわれる熱蝕像をみよう。第1図(B)の結晶粒(a)、第2図(B)の結晶粒(a), (b)、第6図(A), のような場合である。熱蝕像は細長い蝕溝となってc軸に垂直な方向にあらわれている。これは底面と底面との間に相対的な沁りがおこって損耗を生じ、それに沿って蝕溝が成長したと考えるのが最も自然である。よく知られているように氷は底面と底面との間で沁る。それ故、沁りに起因する損耗はc軸に垂直に生じやすいであろう。第1図(B)の結晶粒(a)をみると、このような蝕溝の長さは平均して $20\sim 30\mu$ である。つぎに、第6図の(A), (B)の傷痕のつきかたのちがいをみよう。(A)の場合には、研磨はc軸にほぼ平行に(B)の場合には垂直におこなわれた。両図とも氷の底面は、紙面に垂直になっている。(A)の場合、研磨面にあらわれた蝕溝はすべてc軸に直角方向にのびていて、決して研磨方向にはのびていない。これは損耗が底面にそっておこりやすいことを意味している。それ故(B)のようにc軸に直角に、すなわち底面に沿って摩擦されるとひどい損耗がおこるのである。

次に、興味のあるのは、氷の底面にあらわれる蝕像である。ガーゼで軽く、時間をかけて研磨すると第7図のような点状の蝕孔があらわれ、強く研磨すると第8,9図のような細長い蝕溝があらわれる。第7図で \overline{XY} から左側の部分には研磨後約1時間たつてからレプリカ液がかけられ、hexagonalな蒸発ピットがつくられた。著者はさきに結晶表面を研磨すると“Beilby layer”とよばれる無定形構造の層がかなり厚く形成されるということをものべた。氷の場合も研磨面は摩擦によって融点近くまで加熱されるため、無定形構造の層は、金属やイオン結晶などに比べてずっと厚いものになるだろうと想像される。研磨しなくても氷の表面には融点以下でも水膜があると主張する人もあるくらいである。しかし、Formvarの薄膜の下に形成されたhexagonalな蒸発ピットは、このような厚い無定形層の存在を否定させる。もしあったとしてもそれはごく小さいもので、研磨面が空気にさらされたとたんになくなってしまったか、または、すぐ下層の結晶構造に支配されて固化してしまったと考えられる。なぜなら、もし無定形層がかなり厚く、かつ安定に存在しているとすると、表面につくられるピットは、図のように規則正しい六角形にはならないであろう。第7図にみられる点状の蝕孔は、拡大してみると直径が約 $2\sim 3\mu$ の小孔の連続でその線密度は約 2000 cm^{-1} である。このような小孔が研磨作用で増殖された転位線の露頭をあらわしているかどうかは問題であるが、氷の表面で優先的な蒸発が表面に垂直に、深く小孔をつくりながらおこっていることは、まず間違いのないであろう。

ところで、問題は第8,9に示したような細長い蝕溝の発生である。このような蝕溝は、第10図に示したごとく、研磨直後にあらわれる斑点状の模様から成長してゆくものもあるが、斑点とは無関係に成長するものもある。その深さは、あるものは浅く、あるものは深い。第10図(B)に示した△印の蝕溝は、研磨後約1時間たつたあとでは同図(C)に示すごとく蒸発して消えてしまったが、これと反対に、*印や↓印をつけた蝕溝は成長したのである。何れにしても研磨によってひきおこされる損耗は、底面からいろいろな深さに、たてに生じていることを意味

する。さきにプリズム面にみられた蝕溝は、底面と底面との間の相対的な迂りによって生じた損耗をあらわしているといったが底面の蝕溝の原因は複雑である。

これら蝕溝の走行方向を、a-軸からの方位角の函数として測り、その頻度を調べてみると研磨方向とは無関係にその最大のピークは 18° と 20° の間に、第2、第3のピークは、それぞれ 14° と 16° 、 8° と 10° との間に現われることはすでに第12図に示した。勿論、 0° と 2° との間($\langle 11\bar{2}0 \rangle$)、 28° と 30° との間($\langle 10\bar{1}0 \rangle$)の方向にもある程度の頻度をもってあらわれるが、しかし 18° と 20° と間に現われるピークを越えることはなかつた。底面の研磨面にあらわれる蝕溝のa-軸に対する方位角の頻度分布がなぜこのような形をとるか氷の底面の原子配列と関連させて考えてみよう。

第17図の上方に示したごとく、氷の底面における原子配列は hexagonal な構造を示す。黒丸は同一平面にある酸素原子の位置(水素は画かれていない)を、白丸はその原子面の直下にある別の底面の酸素の位置を示す。氷は黒点と白点の位置にある原子が水素結合で点線のごとく結ばれている。c-軸はいうまでもなく紙面に垂直である。いま、一つの六角形 ABCDEF をとって考える。氷の研磨面にレプリカ液をかけてできる hexagonal な蒸発ピットの6つの辺は、この六角形の辺に平行である。AB の長さはよく知られているように 4.53 \AA である。 \overrightarrow{AB} の方向は a-軸の一つに平行である。いま、A を原点として、これと 30° の方位にあるいま一つの主方向 \overrightarrow{AC} ($\langle 10\bar{1}0 \rangle$) との間に、いろいろなベクトル $\overrightarrow{AC}_1, \overrightarrow{AC}_2, \overrightarrow{AC}_3, \overrightarrow{AC}_4, \dots$ と、 $\overrightarrow{AD}_2, \overrightarrow{AD}_3, \overrightarrow{AD}_4, \dots$ を引いてみよう。そしてこれらのベクトルの方位角 θ を \overrightarrow{AB} を基準として測ってみると、ベクトル \overrightarrow{AC}_1 の方位角は約 $\theta \simeq 19^\circ 10'$ 、 \overrightarrow{AC}_2 の方位角は $\theta \simeq 13^\circ 55'$ 、 \overrightarrow{AC}_3 のそれは $\theta \simeq 10^\circ 55'$ 、 \overrightarrow{AC}_4 のそれは $\theta \simeq 8^\circ 55'$ である。ところで、ベクトル \overrightarrow{AD}_2 は \overrightarrow{AC} と重なるから方位角は $\theta = 30^\circ$ 、 \overrightarrow{AD}_3 の方位角は $\theta \simeq 23^\circ 25'$ 、 \overrightarrow{AD}_4 は \overrightarrow{AC}_1 と重なるので $\theta \simeq 19^\circ 10'$ である。このようなベクトルは、A 点から無数に引きうるが、ここでは \overrightarrow{FC} の延長線上に位置した酸素原子 $C_1, C_2, C_3, C_4, \dots$ 、及び \overrightarrow{ED}_1 の延長線上にある $D_2, D_3, D_4, D_5, \dots$ 等の2列のみに注目する。さて原点 A からこれらの原子をめがけて引いたベクトル \overrightarrow{AC}_m ($m=1, 2, 3, \dots$)、 \overrightarrow{AD}_n ($n=2, 3, 4, 5, \dots$) 等の長さを、ベクトル $\overrightarrow{AB} = 4.53 \text{ \AA}$ を単位として測り、それらを縦軸に、横軸に方位角 θ をとってプロットして、それぞれ2本の曲線で結んだのが第17図の下の曲線(1)及び(2)である。単位ベクトル \overrightarrow{AB} は $\theta = 0^\circ$ で1の長さを持ち、ベクトル \overrightarrow{AC} は $\theta = 30^\circ$ で1.73の長さをもつ、 \overrightarrow{AD}_2 は \overrightarrow{AC} の延長にあつてその長さは3.46である。いま、これらベクトルを迂りベクトルと考えると、A にある原子を $C, C_1, C_2, C_3, C_4, \dots$ 、または $D_2, D_3, D_4, D_5, \dots$ 等の位置に移すのに必要な力は第1近似としては A から引いたこれらベクトルの長さに比例すると考えてよいであろう。A にある原子を B に移すに要する力は $\overrightarrow{AB} = 1$ であるから最も小さい。すなわち $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の方向は最も容易な迂り方向である。次に A の原子を $\theta = 30^\circ$ すなわち C の位置に移す力がこれに次いで小さい。すなわち $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の方向が第2の容易な迂り方向である。この方向から θ が減少するにつれて迂りベクトルは、第17図のジグザグの折線のごとく極大、極小をくり返しながらか $\theta \rightarrow 0$ に近づくと共に速に増大してゆく。いま迂りベクトルをその迂りやすさの順に上から、長さ、方位角、方向と共にならべてみると第1表のよ

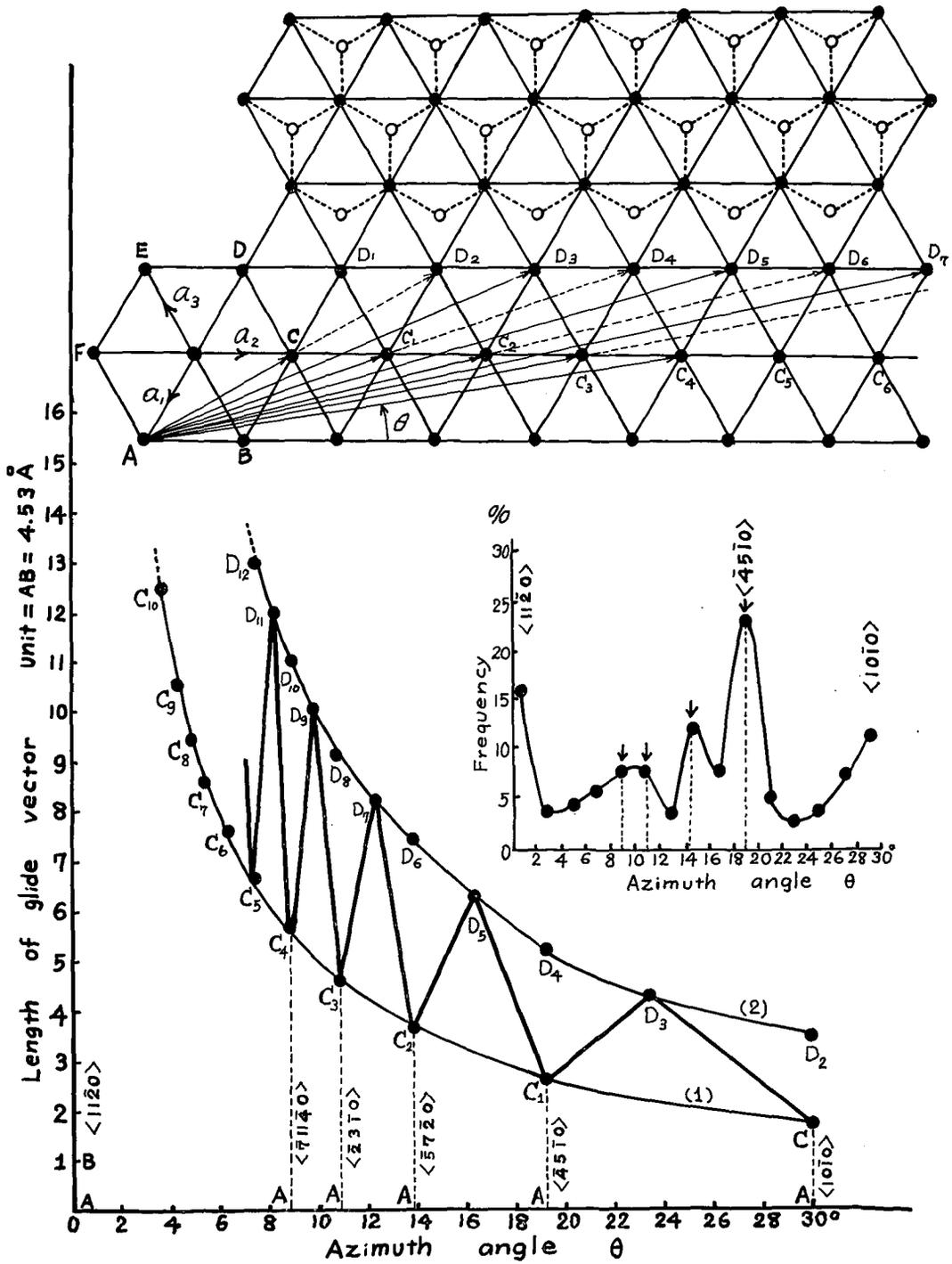


Fig. 17. Correlation between azimuth angles of glide vector and maxima in a frequency curve

第1表

迂りベクトル	長さ	方位角 θ	方向
\overrightarrow{AB}	1	0°	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
\overrightarrow{AC}	1.73	30°	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$
\overrightarrow{AC}_1	2.64	$19^\circ 10'$	$\langle 45\bar{1}0 \rangle$
\overrightarrow{AC}_2	3.6	$13^\circ 55'$	$\langle 57\bar{2}0 \rangle$
\overrightarrow{AC}_3	4.58	$10^\circ 55'$	$\langle 23\bar{1}0 \rangle$
\overrightarrow{AC}_4	5.56	$8^\circ 55'$	$\langle 71\bar{1}40 \rangle$
以下略			

うになる。

第12図に観測された蝕溝のa軸に対する方位角の頻度分布曲線は 18° と 20° との間に研磨方向とは無関係に最大のピークをもつことを示した。そのなかの一つを第17図の中程に再び画いて、その分布曲線の形と、第1表にかかげたベクトルとの相関をみよう。方位角が 18° と 20° との間にあらわれる分布曲線の最大のピークは迂りベクトル \overrightarrow{AC}_1 の方向に、第2及び第3のピークは \overrightarrow{AC}_2 及び \overrightarrow{AC}_3 の方向と一致する。第1表から期待されるように最も容易な迂り方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ やまたはこれにつぐ $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の方向には最大のピークは現われなかった。

第8, 9図に示した細長い蝕溝は、まえにのべたように、底面から深く掘れこんでいる。これは研磨にもとづく損耗が、底面とはちがった面内でおこっていることを暗示する。すなわち研磨によって生じた非底面 (non-basal plane) での損耗の一部が表面に顔を出すと、そこから優先的な蒸発がおこって蝕溝をつくったのである。しかし、氷は常に底面でのみ迂り、しかもその迂りの方向は一定していないということはよく知られている。最近 W. Kamb⁷⁾ は、この現象を迂り方向の迂り速度がこの方向に加えられた、剪断応力の n 乗に比例するという流れの法則をつかって、氷の底面での迂りが一定の方向を持たないことを説明した。すなわち氷は底面内では a 軸に無関係に、加えられた力と同じ方向に迂るのである⁸⁾。

さて、われわれが観測した蝕溝が底面 (研磨面) に傾いた非底面内でおこった損耗に起因するとして、この損耗がどんな機構でできたかが問題である。その機構の一つとして次のようなことが考えられる。研磨直後の表面温度は、融点かまたはそれにごく近い温度になっていて、それが急に冷たい -15°C の空気にさらされる。そのため、研磨面に顕微鏡的な割れ目ができて蝕溝をつくる可能性がある。もし蝕溝が急冷による割目であるとする、樋口⁹⁾ が示したごとく表面自由エネルギーの最も小さい方向 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 、次いで $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の方向に強い頻度をもってあらわれるべきである。L. W. Gold⁹⁾ は氷の底面に熱的ショックを与えて割目をつくるとその方向はほとんどすべて a 軸に平行な $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の方向におこることを実験的に示した。しかし、研磨面にあらわれた蝕溝の頻度分布は第17図に示したように $\langle 45\bar{1}0 \rangle$ の方向に最大のピークを

* もっとも、 $n=4$ のとき、shear stress の方向と迂り方向とのくいちがいは最大で 2.9° になる。 $n=3$ 、又は $n=1$ のときは、両者の方向は完全に一致する。

もつ。それ故これらの蝕溝はまず熱的な原因による割目ではないと考えてよいであろう。しかし、これらの蝕溝が熱的ショックにもとづく割目でないとしても、結晶に潜在していると考えられる“Griffith crack”から発達したのではないかという疑問もなりたつ。実在の結晶の破壊強度は、その結晶の理想的破壊強度 $\sigma_{ideal} = (E\gamma/d)^{1/2}$ に比べて 1/100 から 1/1000 程度に低いという。これは結晶のなかに、Griffith の割目という小さい割目が潜在していて、結晶に応力が加わると、そこから破壊がおこるといわれている。ここに E はヤング率、 γ は表面自由エネルギー、 d は原子間距離である。もし Griffith の割目の長さを $2l$ とすれば破壊強度 σ_{frac} は

$$\sigma_{frac} = \{2E\gamma/\pi l(1-\nu^2)\}^{1/2}$$

であたえられる^(10. P. 177)。ここに ν はポアソン比である。もし、氷の破壊強度、ヤング率、表面自由エネルギー、ポアソン比などがわかっておれば、Griffith crack の大きさの推定ができる。Butkovich¹¹⁾ によれば氷の圧縮破壊強度は、試験片の形によっていろいろ異なるが平均 70 kgcm^{-2} の程度であるという。氷のヤング率は著者及び山地健次¹²⁾ の測定では $8.10^{10} \text{ dyne}\cdot\text{cm}^{-2}$ の程度、氷の表面自由エネルギーは、de Reuck¹³⁾ の計算では底面で $119 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ という値をとる。またポアソン比は Dorsey¹⁴⁾ によると約 0.36 として与えられている。これらの値を代入すると、Griffith crack の長さとして 22.2μ という値がえられる。底面にあらわれた蝕溝の長さは、 $20\sim 30 \mu$ であるからオーダーは一致している。そこで研磨作用によってこのような Griffith 割目が損耗をうけ、蝕溝を形成したという想像がなりたつ。しかし、結晶中に潜在を予想される Griffith 割目の幅は d の程度であり、氷のなかに幅が原子間距離で長さが $20\sim 30 \mu$ に達する先天的な割目が存在するということが他の物理的性質と矛盾することなしにいない限り、いまのところたんなる推定にとどまるわけである。

底面の蝕溝が割目でないとすると、次に可能な損耗の原因は非底面内での相対的はじりによるものであろう。蝕溝が底面から深くほれこんでいるという事実は、この面に傾斜したじり帯*の露頭があつて、それにそつて蒸発がおこつたと考えることができる。非底面でのじりといつてもいろいろあろう。いま簡単のため、第 17 図上方に図示したいろいろなベクトルを含んで c -軸に垂直ないろいろな面でのじりを考えるとじりは $\{10\bar{1}0\}$ 面内で最もおこりやすく、次いで $\{11\bar{2}0\}$ 面内でおこりやすいであろう。なぜなら、前者の面群ではじりベクトルの長さは単位でもっとも短かく、後者では 1.73 でこれについて短いからである。蝕溝の a -軸に対する方位角 θ の頻度分布曲線のピークの位置が曲線 (1) と (2) とをつなぐ太いジグザグ曲線の極小値の位置に対応しており、ピークの高さもその面内に含まれるじりベクトルの長さに逆比例して減少してゆくという点は説明できるとしても、なぜ a -軸からほぼ 90° の方位角をもつ面内に損耗の頻度が最大になるかは了解に苦しむ。しかもこの現象は研磨方向には無関係におこるのである。このような現象は摩擦熱による表層の軟化と流動の結果生じたものと考えられるがくわしい説明は将来の研究に待たねばならない。

* もっともじり帯は無数の割目の集合と考える考えかたもある。

Bryant と Mason¹⁵⁾ はレプリカ法で氷の底面に $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝を観測した。著者及び W. L. Hamilton¹⁾ は化学的腐蝕法によって、氷の底面に応力をかけたとき $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝が生ずることを見出した。最近、六車及び東¹⁶⁾ は電子顕微鏡をつかって氷の表面を詳細に観察し、これらの蝕溝は非底面での迂りによると結論した。従来、氷には底面以外の迂りは観測されていなかったが、融点に近い温度にある結晶では底面以外の迂りが微視的なスケー

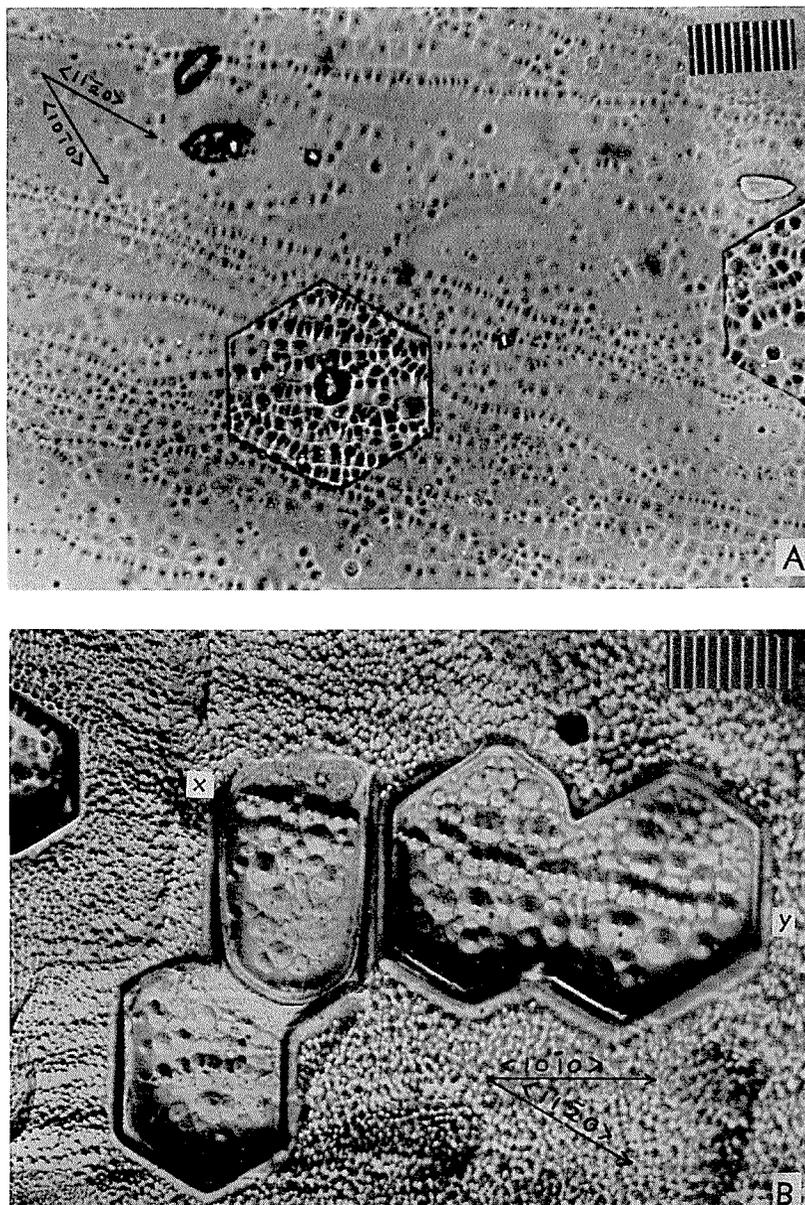


Fig. 18. Orientation of row of dislocation etch pits revealed by the chemical etch method

ルにおいておこりうるであろう。

第 18 図に示す 2 つの写真は熱腐蝕像ではなく化学的腐蝕像であるが、このような現象が研磨面だけでなく、劈開面でも観測されること、それから研磨による影響が表面からどの位の深さにまで及んでいるかを示すためにかかげたものである。

氷の単結晶を長さ 10 cm、断面が 2×0.5 cm の板状に c-軸が長さの方向と一致するように切り、これを折って劈開面を出す。この上に腐蝕液として 6% の Formvar の 2 塩化エチレン溶液を厚くかけた。温度は -10°C であった。腐蝕液をかけたまま約 20~30 分放置し、液をどうして顕微鏡でみると第 18 図 (A) に示すごとくいろいろな方向に走る転位蝕像の列がみえる。そこで試料を傾むけて、劈開面にのっている余分の腐蝕液を流し、その厚さをうすくしてやると、腐蝕液のなかに偶然ふくまれていた気泡を中心として、きわめてつくりと hexagonal な蒸発ピットが作られてゆく。写真 (A) の中ほどと、右に半分みえる六角形がそれである。六角形の内部では氷の蒸発がおこっているから、表面にできた転位蝕像も六角形の内部では蒸発して消失する筈である。しかし、写真にみられるように、六角形の内部の蝕像は、むしろ他の場所に比べて強いコントラストで写真に撮影されている。この理由は六角形の内部では、既に蝕像が Formvar の膜面にレプリカされていて、膜面と蒸発面との間にできた空隙のため、かえって強いコントラストで撮影されたものと解釈される。それはともかく、ここでは、劈開面上を走る転位蝕像列の方位に注目しよう。ここにつくられた hexagonal な蒸発ピットから底面の 2 つの主方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ とがきまる。写真から明らかかなように転位蝕像の走る方向はすべてこれら 2 つの主方向に平行であるとは限らない。a-軸と $18^{\circ}\sim 20^{\circ}$ の角度をなして走るものがかなり多く見出されるのである。

第 18 図 (B) は、これまでと同じ方法で底面を研磨し、研磨の影響が表面からどの位の深さにまで及んでいるかを調べたものである。氷の底面を研磨したあと、1% のレプリカ液をやや厚くかける。そして -20°C の低温室で 1 晩放置しておいて翌朝その表面をみると大きさが約 200μ ぐらいの六角形の蒸発ピットができています。その深さは約 $20\sim 30 \mu$ である。この大きなピットの底は、機械的な力を加えることなしに蒸発だけでつくり出された新しい底面である。もし、もとの研磨にもとづく優乱がこの深さにまで及んでいなければ、この面の腐蝕像には主に $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の方向に走る転位蝕像の列が観測されるであろう。この底面に腐蝕液をかけて転位ピットをつくったのが (B) 図である。 \overline{XY} 方向に走る転位蝕像の列を注意しよう。その方向は明らかに六角形の一辺に平行でなくこれとほぼ 20° の角度をなす。この事実は研磨の影響が少なくとも表面から 30μ の深さにまで及んでいたことを示す。なお、六角形ピットの外側は、もとの研磨面で、ここには塑性変形のために生じた無数の転位蝕像が観測される。

なお、研磨面にあらわれた再結晶に起因する微結晶、及び凍着面や、氷に含まれている固形物のまわりにみられる etch pits free zone の形成機構などは興味のある現象であるが、これについての討論は別の機会にゆずる。なおこの研究の一部は、アメリカ、ニューハンプシャー州の CRREL (寒地理工学研究所) で行なわれた。

最後に、メンデンホール氷河氷の単結晶を提供して下さった北大理学部東助教授、測定に

協力していただいた関米幽香子嬢と大学院学生前野紀一君に謝意を表わす。

文 献

- 1) Kuroiwa, D. and Hamilton, W. L. 1963 Studies of ice etching and dislocation etch pits. Ice and Snow, Edited by W. D. Kingery, M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 34-55.
- 2) 黒岩大助, Hamilton, W. L. 1962 氷の腐蝕と転位ピットの研究, 金属物理, **8**, 212-219.
- 3) Schaefer, V. J. 1950 A new method for studying the structure of glacier ice. J. Glaciology, **1**, 441.
- 4) Higuchi, K. 1958 The etching of ice crystals. Acta Met., **6**, 636-642.
- 5) Bowden, E. P. and Tabor, D. 1950 The Friction and Lubrication of Solids. Oxford.
- 6) Beilby, G. 1921 Aggregation and Flow of Solids. Macmillan Co. Ltd. London.
- 7) Kamb, W. B. 1961 The glide direction in ice. J. Glaciology, **3**, 1097-1106.
- 8) 樋口敬二 1961 氷晶の形について. J. Meteo. Soc. Japan, **39**, 237-248.
- 9) Gold, L. W. 1961 Formation of cracks in ice plates by thermal shock. Nature, **192**, 130-131.
- 10) 日本金属学会 1957 金属結晶分科会編 転位論の金属学への応用. 丸善, 東京.
- 11) Butkovich, T. R. 1958 Recommended standards for small-scale ice strength tests. SIPRE Tech. Rep., 57.
- 12) 黒岩大助, 山地健次 1959 多結晶及び単結晶の氷の内部摩擦. 低温科学, 物理篇, **18**, 97-114.
- 13) de Reuck, A. V. S. 1957 The surface free energy of ice. Nature, **179**, 1119-1120.
- 14) Dorsey, N. E. 1940 Properties of ordinary water-substance. 446. Reinhold Pub. Co. N.Y.
- 15) Bryant, G. W. and Mason, B. J. 1960 Etch pits and dislocation in ice crystals. Phil. Mag., **5**, 1221-1227.
- 16) Mugurma, J. and Higashi, A. 1963 Observation of etch channels on the (0001) plane of ice crystal produced by non-basal glide. J. physical Soc. Japan, **18**, 1261-1269.

Summary

Surface damage on polished ice crystals was studied by thermal etching. The experiment was conducted in a cold room maintained at -15°C using the method hereafter described. An ice surface was smoothed with both No. 320 and No. 400 corundum paper and then polished with a clean silk cloth or cotton gauze until a mirror-like surface was obtained. When this polished ice crystal surface was exposed to free air in cold room, preferential evaporation occurred at various sites which had been subjected to damage during the polishing, and characteristic thermal etch patterns appeared in each grain. A thin solution of Formvar in ethylene dichloride was then applied to parts of the polished ice surface to reveal the crystallographic orientations.

The general aspect of the surface damage varied with the polishing treatment. When an ice surface parallel to the basal plane was rubbed lightly with cotton gauze, many spotted scratches appeared in the direction of the polishing (Fig. 7), however, linear, etch channels developed on the basal plane in various directions when the surface was rubbed hard (Fig. 8 and 9). Sometimes a series of microcrystals formed by recrystallization as observed in the polished surface along the deep grooves made by the coarse grains of the corundum paper (Figs. 13, 14 and 15). Azimuth angle of the etch channels which

appeared on the basal plane were measured in reference to the a-axes (Fig. 11) and their frequency curves were drawn against the azimuth angle divided in 2 degrees intervals as shown in Fig. 12. These frequency curves show that the most frequent orientation of the etch channels was the azimuth between 18° and 20° . A qualitative description on the orientation of these etch channels is given in terms of ice crystal structure.