



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	雪の結晶の腐蝕
Author(s)	黒岩, 大助; KUROIWA, Daisuke
Citation	低温科学. 物理篇, 24, 57-80
Issue Date	1966-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18035
Type	departmental bulletin paper
File Information	24_p57-80.pdf



雪の結晶の腐蝕*

黒岩大助

(低温科学研究所 物理学部門)

(昭和40年10月受理)

I. 序

著者及び W. L. Hamilton は、氷の表面が2塩化エチレンによって化学的に腐蝕されること、これに数%の Formvar (合成樹脂の粉末) をとかけた溶液は氷の表面の腐蝕剤 (etchant) として有効であることをあきらかにし、かつこれを用いて氷の表面の転位蝕像の研究を行ない、1962年、M. I. T. で開かれた雪氷に関する国際会議で発表した。その後、多くの人々によりこの方法を用いて主として融液からつくられた氷の表面の蝕像の研究がすすめられてきた。

一般に結晶の表面を適当な腐蝕液で腐蝕すると、その表面に特有な結晶学的配位を示す蝕像があらわれる。結晶表面に構造的欠陥があると、その場所では正常な原子、分子の配列に比べて化学ポテンシャルが高くなっており、そこから優先的な溶解がおこり顕微鏡で観測しうるような蝕像が形成される。これら蝕像のなかでもっとも重要なのは転位線の露頭でつくられた転位蝕孔 (ピット) であり、転位ピットがたしかに転位線の露頭と 1:1 に対応しているとすれば、これを用いてその結晶の転位構造や結晶塑性に関連する転位の挙動を調べることが可能になる。これまでの研究の多くは主として水の凍結でできた氷、または氷河水の単結晶などについて、応力をかけたり劈開したりした試料について蝕像が観察されてきた。しかし、昇華でできた結晶、とくに天然の雪の結晶についての蝕像の研究はまだなされていないようである。雪の結晶はその樹枝状結晶で代表されるごとく、底面で a 軸方向にのびた2次元のなきわめてうすい結晶である。天然の雪の結晶の蝕像が融液からつくられた氷の結晶の蝕像についてえられた研究結果と比較して如何に解釈されるかは興味ある問題の一つである。

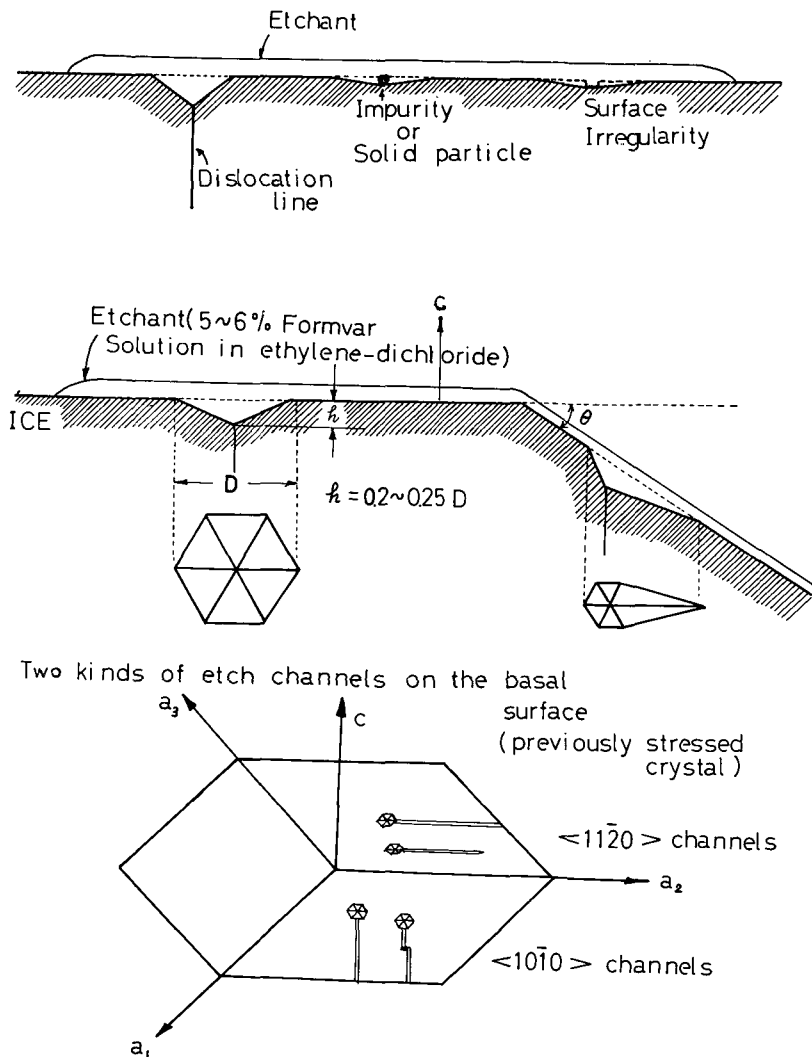
II. 氷の結晶の蝕像とこれまでの研究の概要

シャーレに蒸留水を入れ、 $-10^{\circ}\sim-15^{\circ}\text{C}$ の低温室に放置すると、やがて水面に樹枝状の結晶がのび始める。この結晶の一片をピンセットでつまみ上げ濾紙で静かに水を切って乾かしたのち腐蝕液のなかに浸す。顕微鏡の下で腐蝕液につけたままで観測していると数分から十分で結晶の表面に無数の蝕孔がみえ始める。やがてそれらは数十ミクロンの六角形の深くえぐれた蝕孔に発達してゆく。これらのピットが転位線の露頭でできた転位ピットであるか、または他の原因でできたピットであるかどうかをたしかめておくことがもっとも大切なことがらであ

* 北海道大学低温科学研究所業績 第757号

る。このことについてはすでに前論文^{1),2)}でくわしくのべた。しかし、このあとの理解のためにその概要をのべておこう。

第1図で一番上の図は氷とは限らず一般の結晶表面に腐蝕液をかけたときつくられるピットを模式的に示したものである。一番左が転位線の露頭で腐蝕がおこってできるいわゆる転位ピットであり、あとの二つが結晶表面にある不純物や表面の凹凸を中心に溶解がおこってできるピットである。転位ピットは溶解が転位線にそってどんどん進んでゆくため、結晶内部にむかって深くえぐれたピットになる。不純物や表面の凹凸が原因でできるピットはいずれも底が浅く、溶解は表面にそって横方向にのみすすむためやがて一般のくぼみと見分けがつかなくなってしまう。



第1図 氷の底面にあらわれる転位ピットと蝕溝

第1図の中央の図は氷の底面と、これに θ だけ傾むいた結晶表面に、5~6%の濃いFormalのエチレンジクロライド溶液をかけたとき観測される代表的ピットが画かれている。氷の底面には図のように中央が深くえぐれた六角形のピラミッド状のピットがあらわれる。このピットの六つの辺はそれぞれもとの結晶のa軸の方向に平行である。この六角形の中心のところには転位線の露頭があり、転位線はc軸に平行である。この転位ピットのレプリカをつくり、これをはがして横から顕微鏡でのぞくとピットの深さが測定できる。これによると中心の凹みの深さ h はピットの大きさ D に比べると $h=0.2\sim 0.25D$ の程度であることがわかる(文献1のFig. 8をみよ)。ところで底面に対し θ だけ傾むいた結晶面ではピットは六角形的一方が長くひきのばされたような形になり、この引伸ばされた θ に比例する。 θ が大きくなって $\frac{\pi}{2}$ に近づくとき、すなわち柱面に近い面ではピットは細長い紡錘形になってしまう*(文献1のFig. 9及びFig. 11をみよ)。次に立方状の氷の小さなブロックを切り出し、劈開面を上にしてこれに腐蝕液をかけ同時に側面から圧縮する。圧縮応力は氷がこわれないようにゆっくりとかける。このように応力をかけつつ腐蝕した氷の底面には六角形のピットの他に底面での2つの主な結晶学的方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (a軸に平行な方向)又は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向(a軸に垂直な方向)に走る細長い蝕溝(etch channel)が観測される(文献1のFig. 17をみよ)。このような2種類の蝕溝を模式的に画いたのが第1図の下図である。これらの蝕溝は、六角形のピットから出発して六角形のピットに終るもの、結晶のある特定の場所から出発して六角形のピットに終るもの、六角形のピットからでて結晶の周縁に終るものなどいろいろである。いずれにしても六角形の転位ピットと深い関係にあるように思われる。これら蝕溝の形成の原因に関して著者は、応力によってきわめてゆっくりと移動する転位線の露頭にそって腐蝕がすすむためにできると想像したが、六車と東³⁾はこれを否定して、Dash⁴⁾やPrice⁵⁾が行なったZnやカドミウムなどにみられる非底面迂りの類推から転位線の動いたあとにできる空孔の列、またはそこに拡散してきた不純物を中心として蝕溝が形成されると考えた。第1図で説明したように底面で六角形のピットをつくり出した転位線はc軸に平行であった。もしこれが応力によって動くことの結果として蝕溝が形成されると解釈すると、これまで否定されてきた氷の非底面内での迂りを肯定しなければならないことになる。六車、東は氷の非底面に実際に $2\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 前後の剪断応力をかけ、その応力を除いてから24時間後に腐蝕すると著者が示したような蝕溝があらわれるのを電子顕微鏡によって観測した。彼等は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝は主として柱面での迂り、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝は主としてピラミッド面での迂りに起因すると結論した。最近L. Levi⁶⁾其他は、この腐蝕法を利用し、氷の非底面での迂り方の研究を行なっているが、このような蝕溝は外力をかけていない氷の底面につくった大きな蒸発孔の底にもみられるし、非底面迂りをおこすような大きな外力を受けたとは思われない雪の結晶にもみられるから、蝕溝の形成機構とその挙動はもっと深くしらべてみる必要のある問題である。現在のところ、もっとも基本的な知

* 氷の主な迂り面は底面である。したがって迂りに関与する転位線は底面にあり、その露頭は柱面にある筈である。柱面での転位ピットは四角で中央がピラミッド状に凹んだピットが予期された。しかしわれわれの腐蝕液ではそのような形のピットは観測されなかった。

識として重要な転位の移動速度と応力の関係さえも氷についてはまだ測定されていないのである。

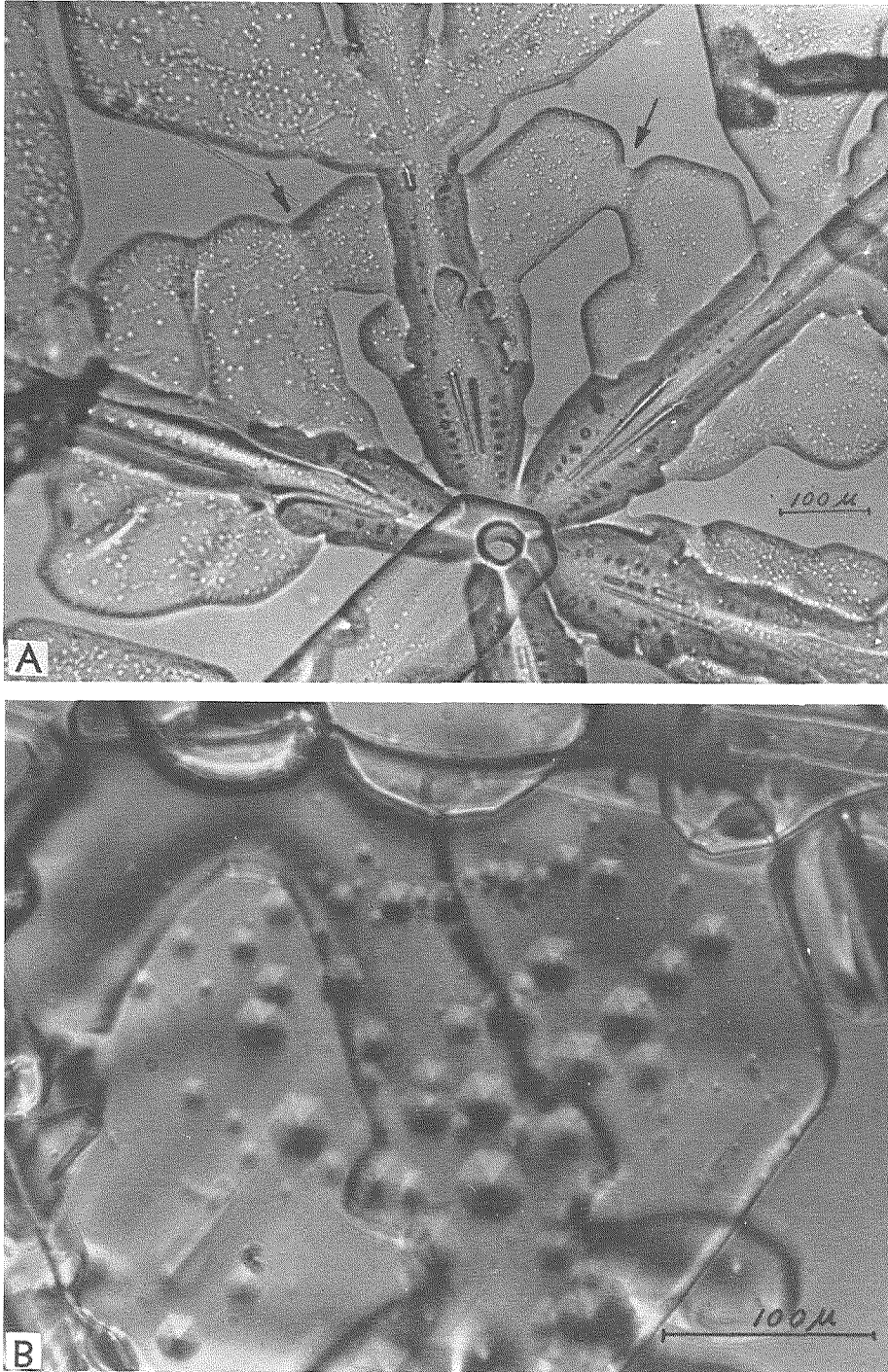
われわれは、これまで氷の底面にみられる六角形のピットを一応“転位ピット”とみなして話をすすめてきた。その主な理由は前論文^{1),2)}でのべたように、氷の底面にみられるピットは、転位線にそっての溶解を暗示するように中央がピラミッド状に凹んでいること、転位線が腐蝕の途中で別の場所に移動したときにできると考えられる平底のピットが存在すること、氷の劈開された2つの面を腐蝕すると、ピットの鏡面対称分布(正確ではないが)がみられること、腐蝕液をかけた底面に傷をつけると傷痕にそってピットが発生すること、氷の破断面を腐蝕すると、よく転位の Pile-Up とみられる蝕像が観測されることなど、いくつかの転位の挙動を暗示する実験事実がえられたのでほぼ転位ピットとみなして差支えないと考えた。しかし、転位と蝕孔との1:1の対応をより確実にする実験の一つは、Vogel 其他の人々が Ge の単結晶についておこなったように、氷の小角度境界にならぶ転位の数とその間隔からこの境界をはさむ2つの結晶粒の方位差角を求め、これが X-線によって直接測定された角度と一致するかどうかを確認しておくべきであろう。しかし、氷についてはこの種の検証はまだなされていない。

III. 雪の結晶表面の蝕像

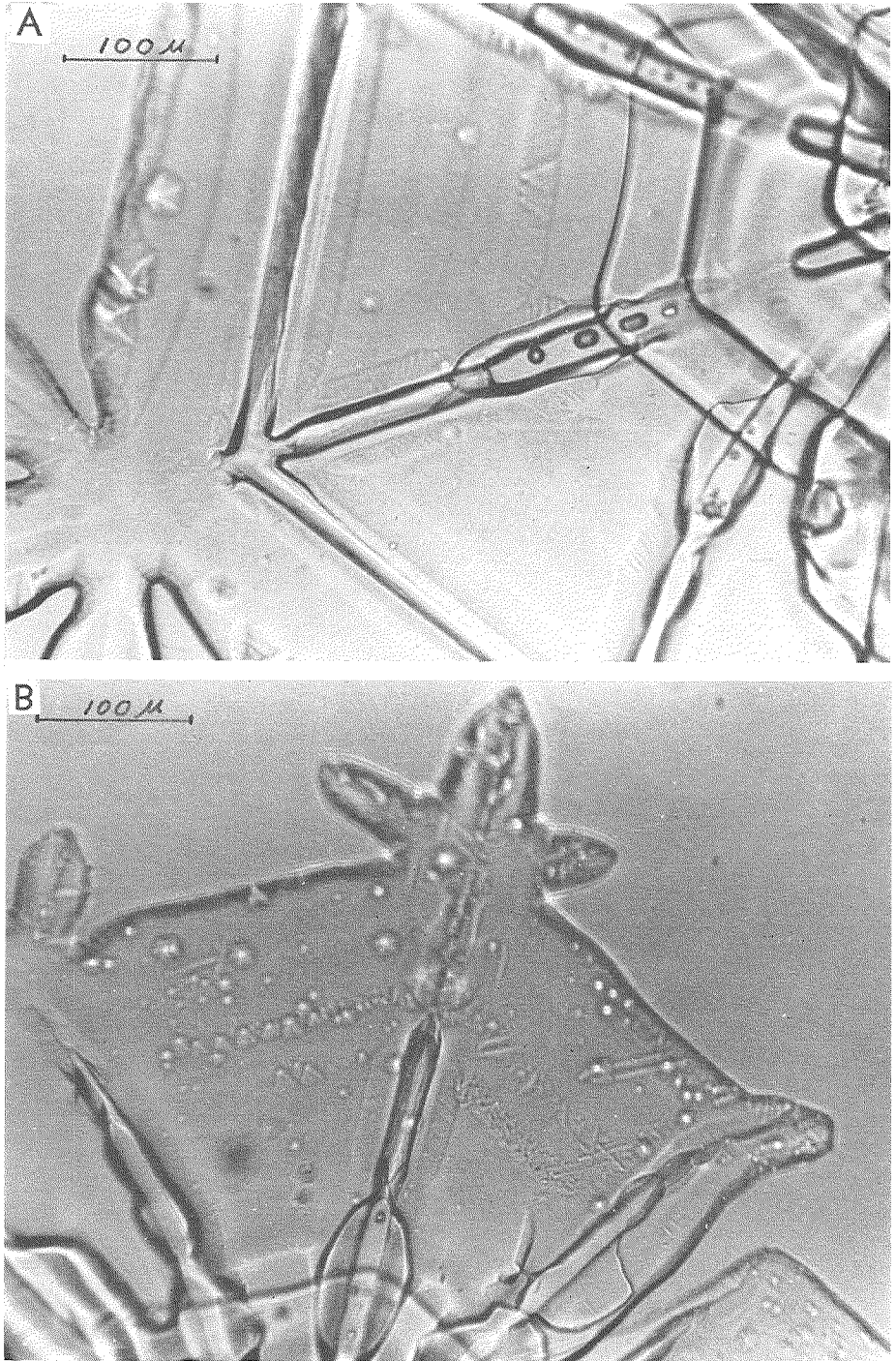
1. 雪の結晶表面のピットの密度と分布

第2図Aは典型的な樹枝状結晶の腐蝕像である。空からふってくる結晶は黒いビロード布のうえに受けとめられ、 $-13^{\circ}\sim-15^{\circ}\text{C}$ の低温室のなかにもちこまれる。そこで細くとがったピンセットの先に腐蝕液の少量をつけ、これで結晶の枝の一部にかるくふれると結晶は液の粘りによってピンセットに附着するから容易に清浄なスライドガラスの上に移すことができる。それから結晶の上に腐蝕液をかける。結晶は液のなかで動くので写真をとるときはカバーガラスの小片をのせて移動をとめた方がよい。結晶に腐蝕液をかけてから数分から10分位たつと結晶面に第1図Aのような無数の腐蝕孔が出現する。そしてそれらはだんだんと大きさを増してゆく。これらの蝕孔をよくみると氷の底面に特有な六角形の形をしている。ところどころ枝のつけ根のところと一段と大きな六角形の蝕像がみえるが、これは転位ピットではなく表面の構造である。

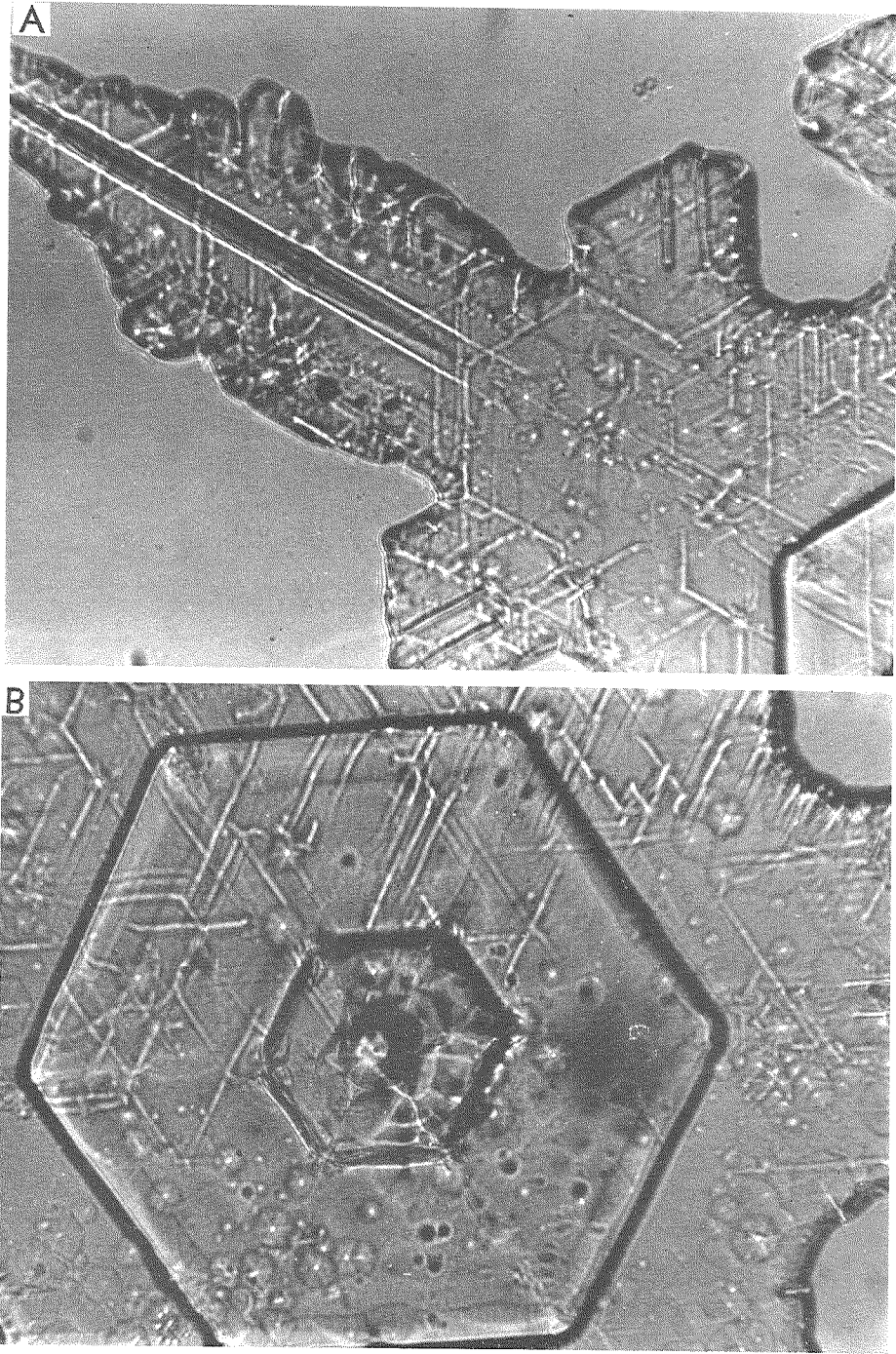
結晶面にできたピットは時間と共に大きさを増してゆくが、いつまでも成長をつづけるわけではない。溶媒のエチレンダイクロライドが蒸発してゆくとフォルムボールの濃度は増し、腐蝕能力は時間と共に減少する。そしてついには厚いレプリカ膜で覆われてしまう。第2図Bは溶解がかなりすすんで(液をかけてから30~50分たった頃)ピットの大きさがほぼ定常状態に達した頃の拡大写真である。写真にみられるごとく、大小さまざまな六角形のピットと少数ではあるが $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走る taper のついた細長い蝕溝とがみられる。雪の結晶の表面でのピットの密度にはむらがあり、枝の先端近いところは中心部に比べると一般に密である。ピットの密度は平均すると $5\cdot 10^5\text{ cm}^{-2}$ の程度である。雪の結晶はうすく透明であるから写真をとると結晶の上下両面のピットが同時に撮影されるのでうんと倍率を上げない限り両者を正しく区



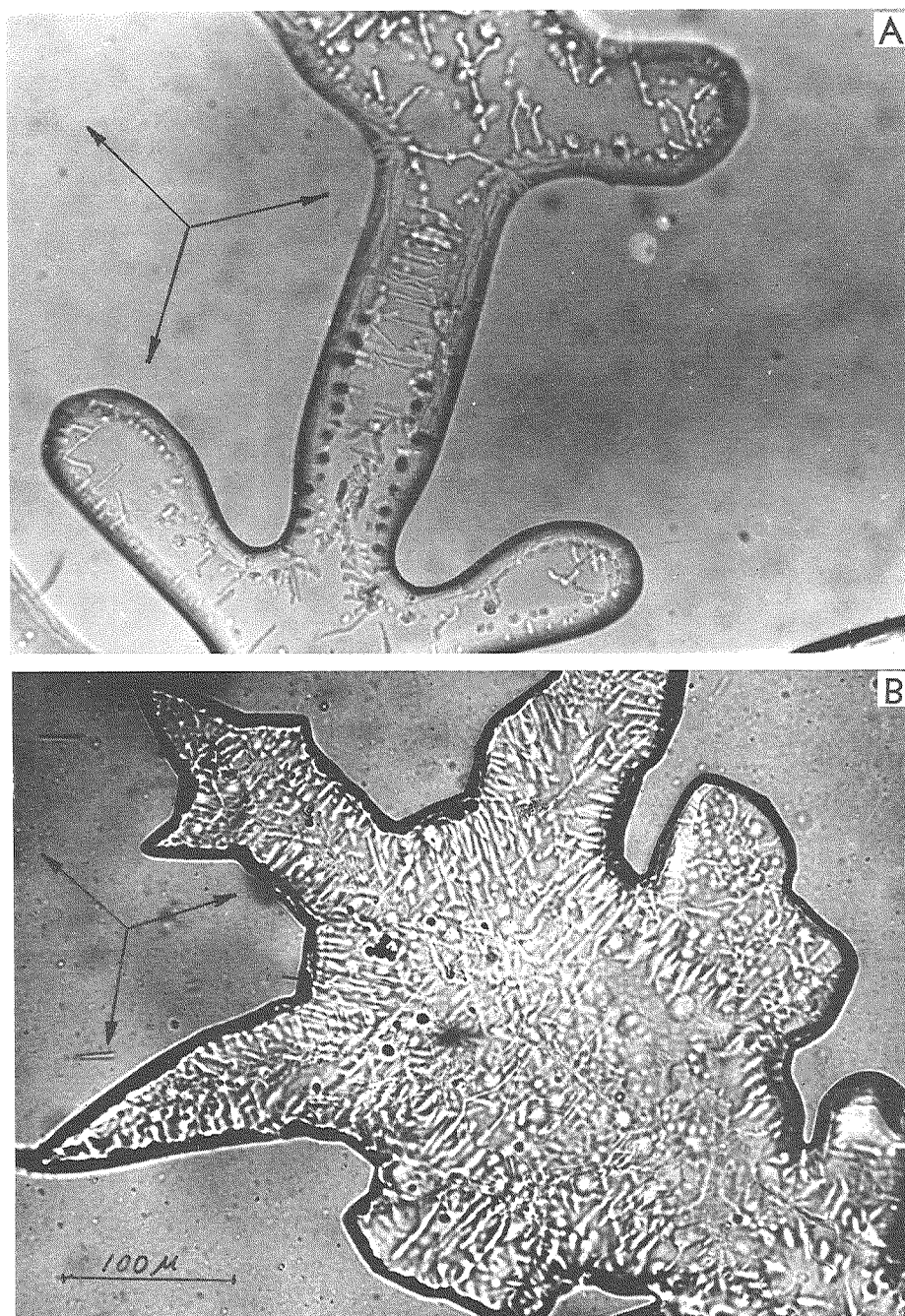
第2図 樹枝状結晶にあらわれた典型的なピット



第3図 扇型結晶にあらわれたピット，密度は小さい



第4図 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝の卓越した結晶



第5図 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝の卓越した結晶

別することは困難である。

第3図, A, Bは扇型結晶の蝕像でピットの密度の極端に少ない場合である。結晶の周縁にそって底面特有の六角形のピットがぼつぼつみえるが、周縁から少し内側ではピットは三角錐に似た一方に引伸された形となっていて、この部分では結晶面が底面に少しかたむいていることがわかる。Bの結晶では周縁部に $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝がみえる。

第2図, 第3図に示したごとく、結晶によってピット密度に大きなひらきがあるのはなぜかその理由はよくわかっていない。中谷ダイヤグラムによれば、樹枝状結晶と扇型結晶のできる条件ははっきりとちがっていて成長速度は前者が後者よりも数倍大きい。このような成長速度のちがいが結晶に導入される転位の数に影響をもつことは十分考えられるが、あとでのべるように大気中で雪の結晶が成長するときに結晶のなかにとりこまれる不純物や夾雑物粒子が転位の発生源となるために結晶によって密度に大きな差があらわれるのではないかと想像することもできる。

2. 雪の結晶面の蝕溝とその分布

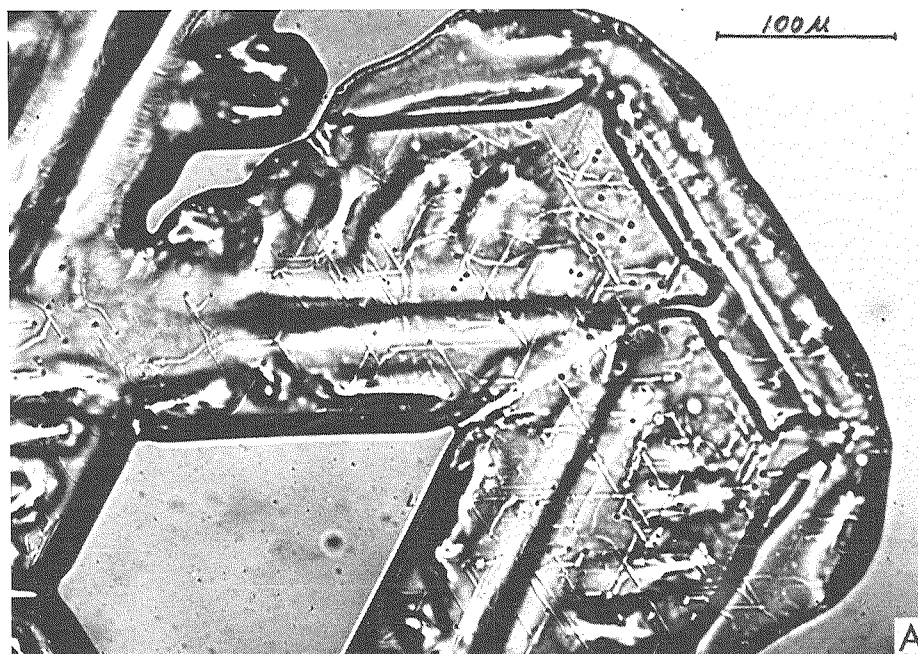
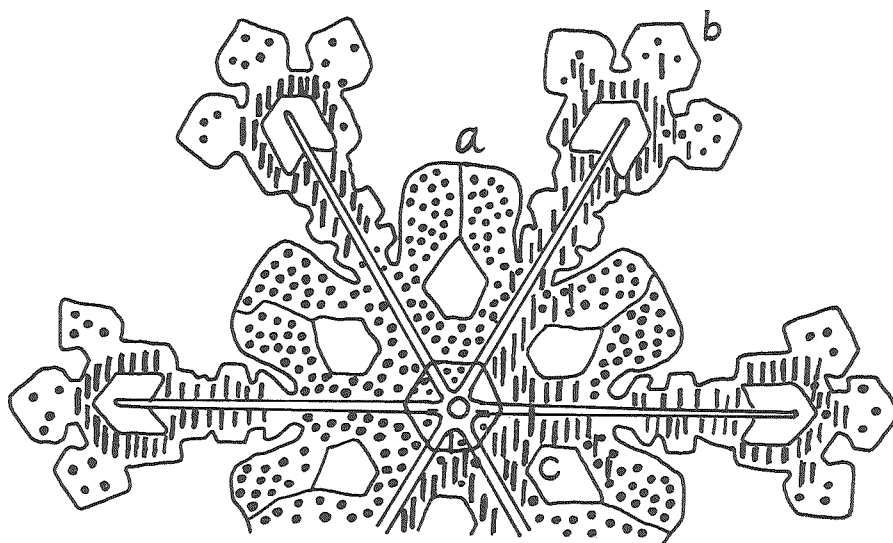
第4図 A, Bは樹枝状結晶の表面に観測された主として $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝の分布である。Aは枝の部分, Bは結晶の中心部である。図にみられるごとく、幅の様な細い蝕溝がa軸方向、すなわち六角形の結晶の辺に平行に走っている。よくみると途中で $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向にむきをかえているものもあるがその数はきわめて少数である。 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝は、これまでの実験では、とくに大きな外力をかけなくてもしばしば観測されるもので、底面につくった大きな蒸発ピットの底を腐蝕するとよくみられるものである(文献1の Fig. 15をみよ)。

第5図, A, Bは主として $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝の例である。写真にみられるごとく、AもBもかなり昇華している結晶である。第4図とは反対に $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝はほとんど観測されない。六車, 東³⁾の実験によると、このような蝕溝は非底面に3%という大きな歪をあたえるような大きな力を加えたときのみ観測されたという。雪の結晶が大気中を落下してくる途中で、また、地上で黒ビロードの繊維のうえに受けとめられたときに、このような大きな力を受けたとは考えられない。われわれの観測ではふってきたばかりの新鮮な樹枝状結晶の表面では大抵の場合 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝が卓越して $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向のそれはそう多くはなかった。また雪の結晶をシャーレーに入れて左右に振って機械的ショックをあたえてから腐蝕しても $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝は出現しなかった。しかし、第5図にみられるごとく、昇華過程にある結晶表面にはしばしば $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝が見出された。この場合、結晶にかかる応力をしいて考えるとすれば、不均齊な昇華にともなう熱的応力しかないであろう。

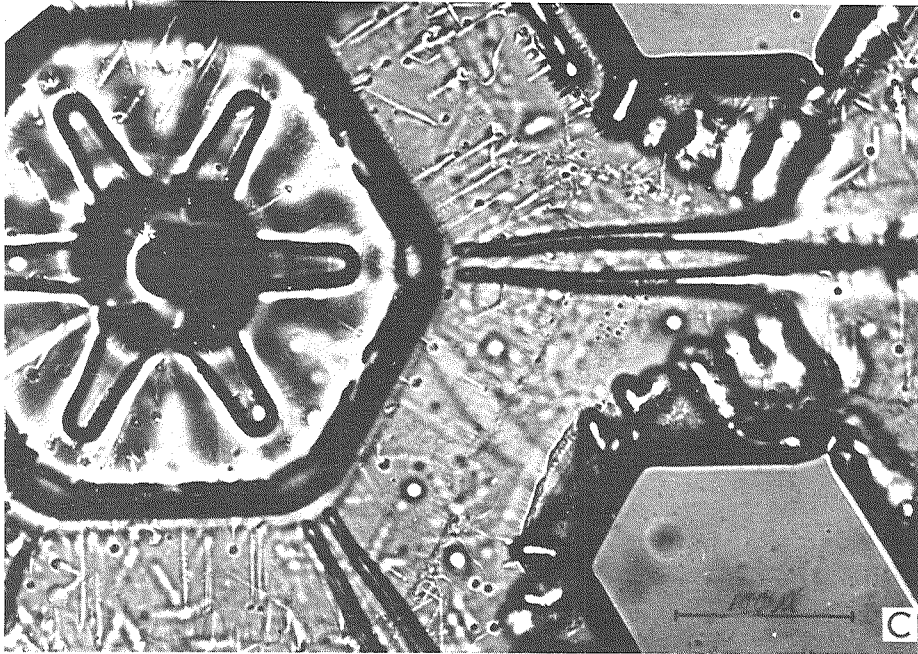
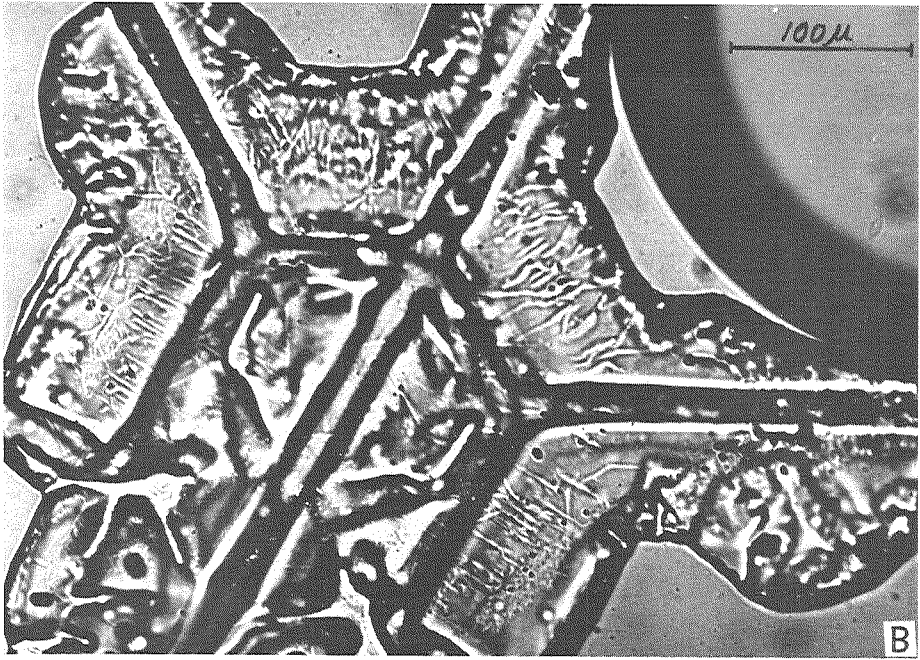
第4図と第5図とは、それぞれ種類の蝕溝だけが卓越している場合をかかげたが、同じ結晶面に2種類の蝕溝がそれぞれグループをなして混在している場合もあった。第6図のスケッチに示す結晶は直径約3mmの樹枝状結晶であるが、これを腐蝕してみると蝕溝の分布は場所によってちがっていた。たとえばスケッチでaと印した部分では第6図のAに示すごとく、主として $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向の蝕溝が卓越している。これと反対にスケッチでbと印した枝の先

||| $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ channels

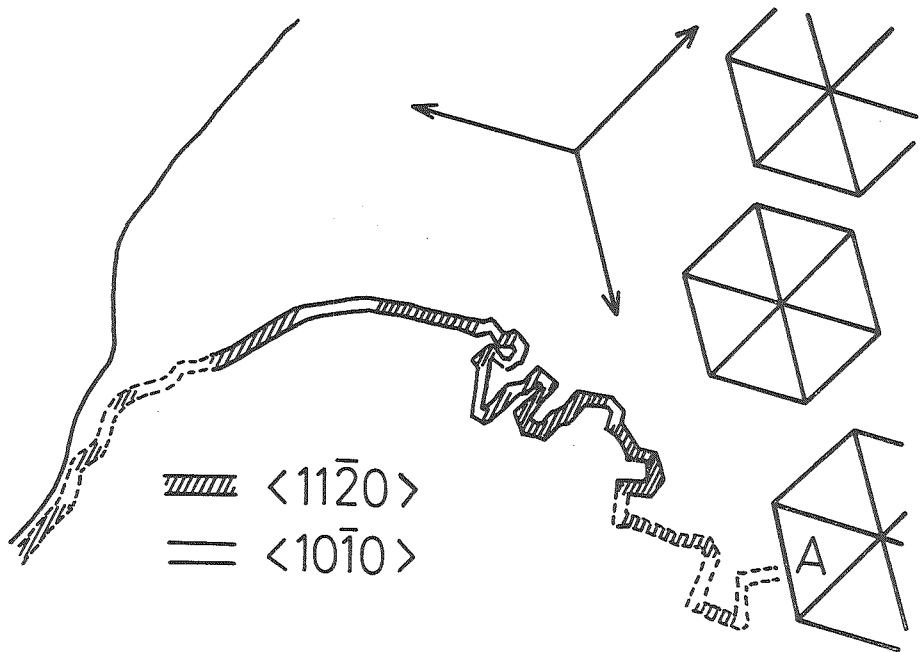
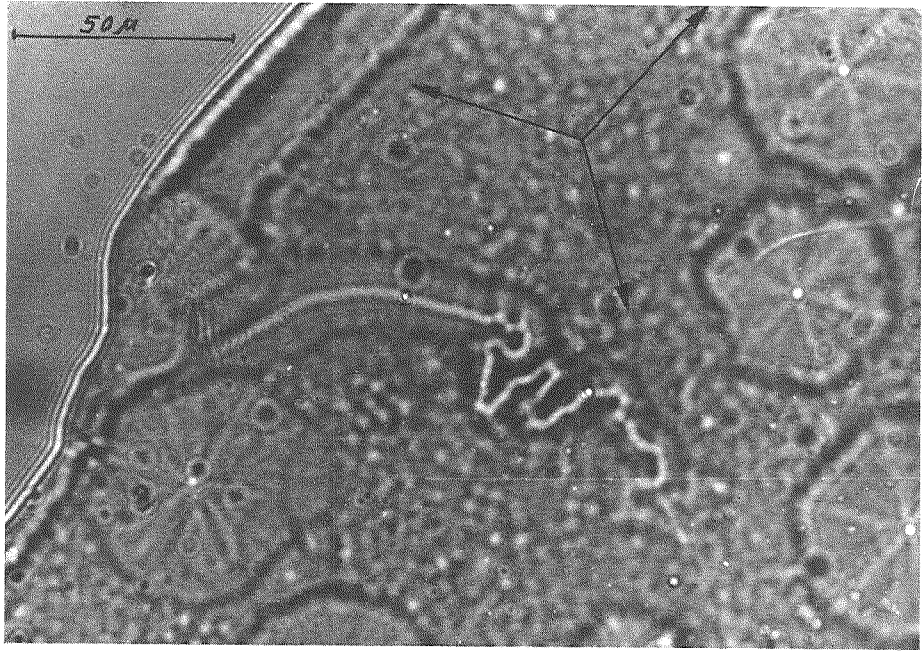
••• $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ channels



第6図 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の2つの方向に走る蝕溝が混在している樹枝状結晶

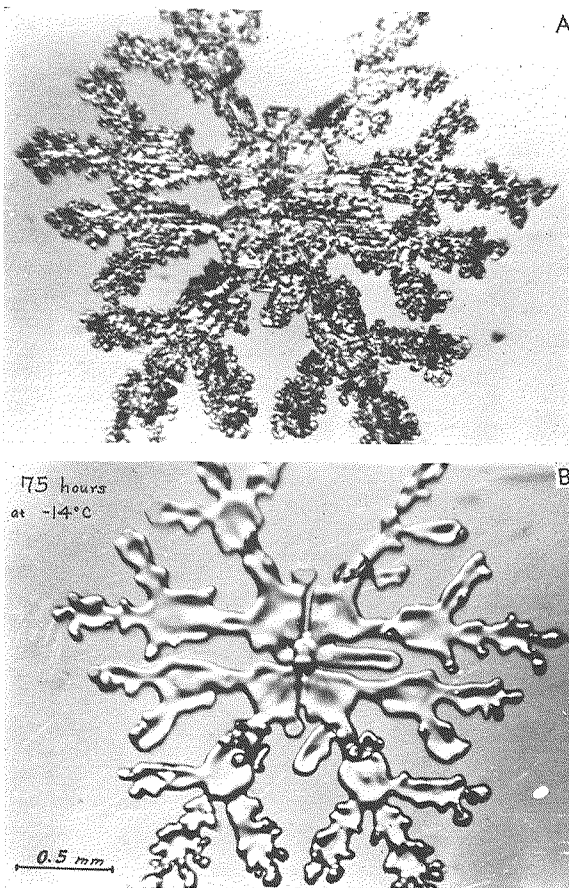


(第6図のつづき)



第7図 複雑な径路をもつ蝕溝

は第6図の写真Bに示すように $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向の蝕溝が優勢であった。ところでスケッチでcと印した中心部では興味ある蝕溝の分布がみられた。第6図のCがそれである。この写真では顕微鏡の焦点は結晶の上面に合されているので上面にある蝕溝はシャープなすじとなつてみえるが、下面にあるそれは焦点がぼけているため幅広いぼんやりしたすじに見える。興味があるといったのは上面の蝕溝は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向、下面のそれは $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走っている点である。もし蝕溝の形成を非底面迂りで説明するとすれば、このうすい雪の結晶の中心部では上面と下面で同時に異なる迂り系に属する迂りがおこったことになる。また迂った部分も表層のきわめてうすい部分にかぎられるであろう。第6図のスケッチで点々をうった部分は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向の蝕溝が卓越している部分、縦にすじを入れた部分は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向の蝕溝が卓越している部分である。このように大きな樹枝状結晶は秒速数 10 cm の速度で落下してくる。このとき風圧で中心に関し曲げの応力をうける可能性もあるであろう。しかし、結晶の形は一般に非常に複雑であるからどの部分にどのような大きさの応力がどのように作用したかを推測することはむづか



第8図 A: 雲粒の附着した樹枝状結晶
B: -14°C で75時間放置したあとの変態

しい。

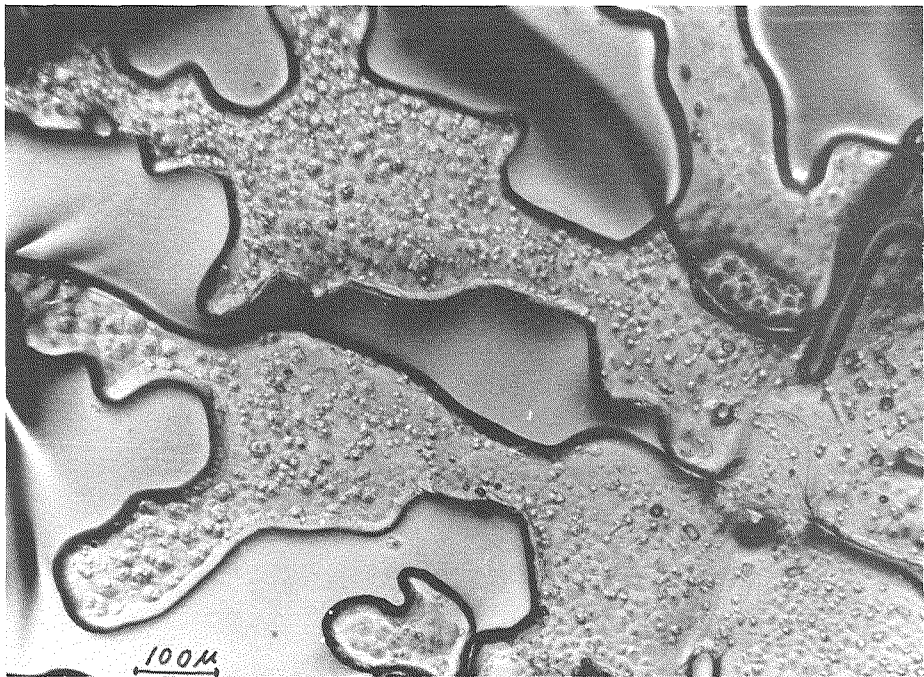
第7図、A、Bは一見複雑な径路をもつ蝕溝の写真及びそのスケッチである。蝕溝はAと印したピットから出発してまがりくねりながら結晶周縁に出ているように見える。この蝕溝の複雑な曲折もよく注意してみると、Bのスケッチに示すごとく $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向の蝕溝の複雑な組合せでできているように見える。

3. 昇華しつつある雪の結晶面のピット

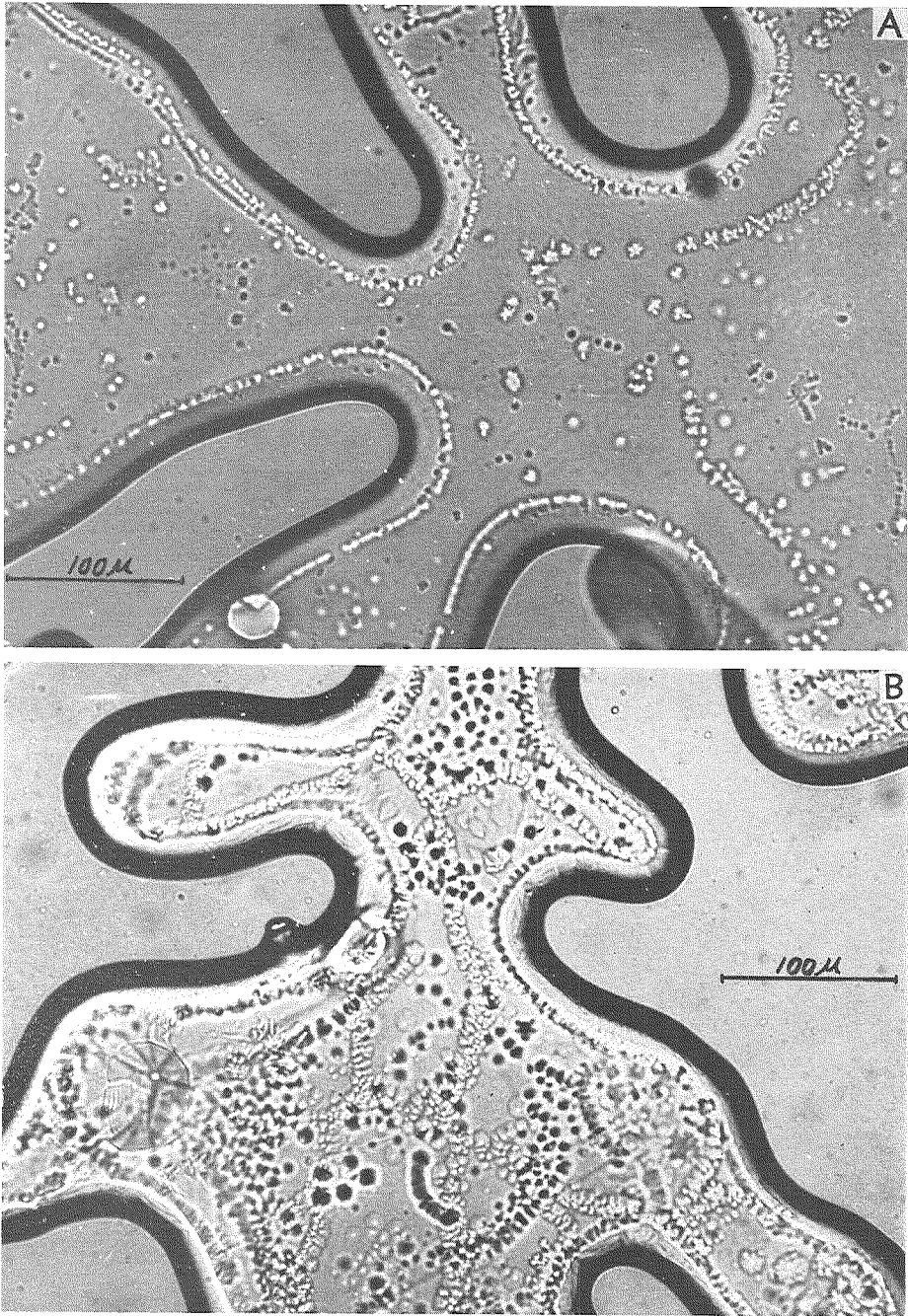
さきに雪の結晶表面に観測される蝕孔の密度分布に大きなちがいがあることを注意した。第3図の扇型結晶のピットは第2図の樹枝状結晶のそれに比べると非常に少ない。それで雪の結晶の場合、ピット密度に大きな差があらわれることの一つの原因として、結晶のなかにとりこまれた不純物または夾雑物粒子の数の差によるのではないかとはいえない。雪の結晶のなかにも不純物や夾雑物粒子がとりこまれるプロセスはいろいろであろう。

結晶は大気中で成長するから水蒸気の拡散にともなうエアロゾル粒子が成長面にとりこまれるであろうし、ブラウン運動によって成長面に附着し包含される場合もあるであろう。あるいは結晶が過冷却した雲のなかを横切って落下してくるとき、過冷却水滴が結晶面に凍着すると水滴のなかに含まれていた凝結核が夾雑物として結晶のなかにとりこまれるであろう。成長しつつある結晶がこのような不純物や夾雑物粒子をとりこむと、それを中心として転位が発生するというをコズロフスキー⁹⁾がある種の結晶について示した。もしこの過程を信用するとすれば雪の結晶のなか存在する転位の起源の少なくとも一つの原因はこのような不純物や夾雑物粒子であると考えられるであろう。

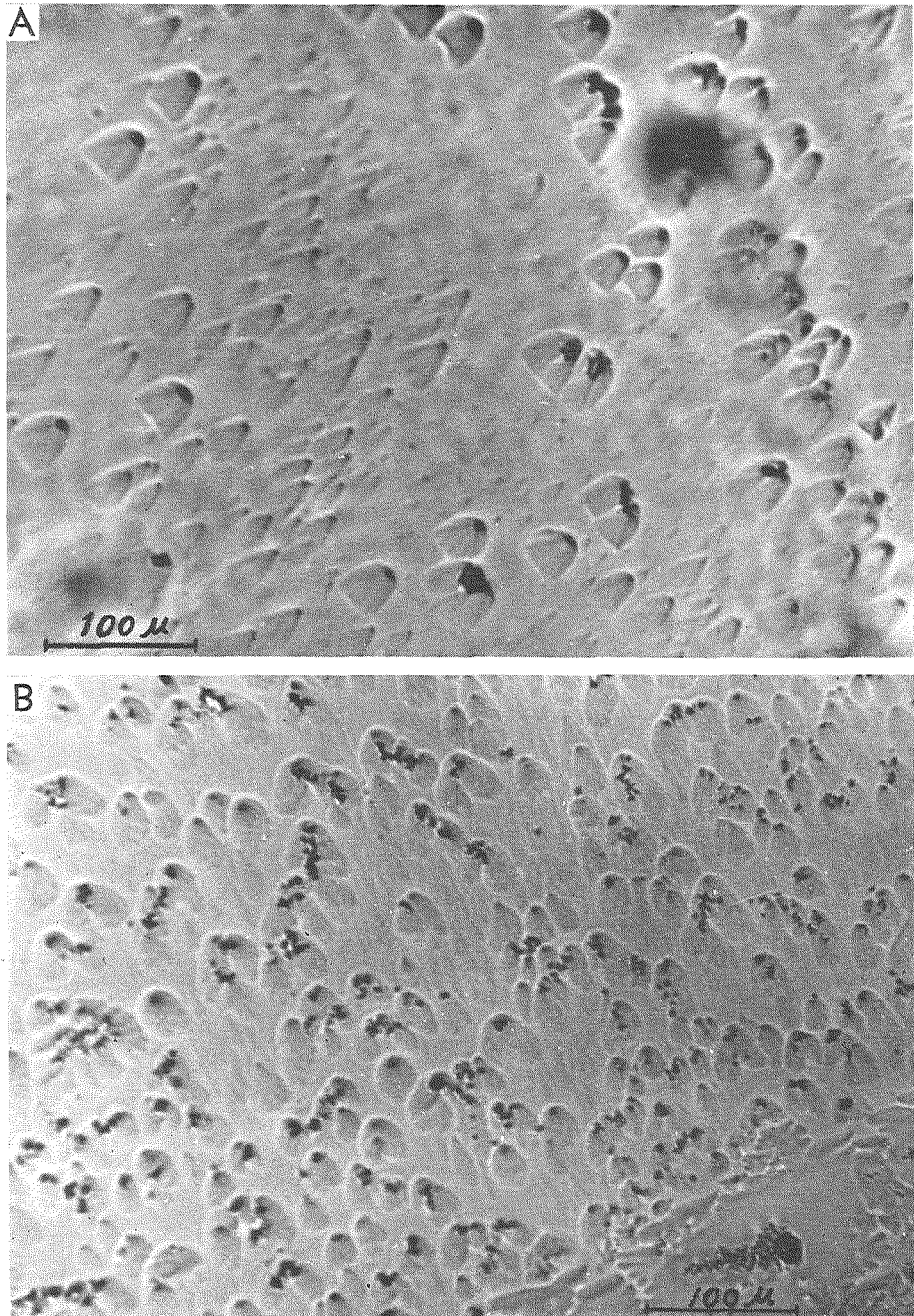
第8図、Aは結晶の表面に過冷却水滴を一めん凍着させて落下してきた樹枝状結晶の写真である。第8図、Bはこの結晶を -14°C の低温室で、氷について飽和した空間に閉じこめ75時間放置したあとの写真である。複雑な表面構造、凍着していた雲粒などは消えて表面はなめらかになっている。これに腐蝕液をかけたのが第9図である。写真にみられるごとく、底の深いピラミッド状の六角形のピットは少なく、底の浅い外形のはっきりしないピットが無数にみえる。そして底の浅いひらたいピットの中心には夾雑物らしい微粒子が一個みえる。降ってきたばかりの昇華していない新鮮な結晶にはこのような底の浅いピットはほとんどみられなかった。底の浅いピットは、結晶のなかにとりこまれていた微粒子、または過冷却水滴のなかに含まれていた凝結核などが昇華にともなう結晶表面にあらわれ、これを中心として溶解がおこり底の浅いピットが形成されたものと想像される。



第9図 第8図Bの結晶の腐蝕像。底の浅いピットと深いピットが混在している



第10図 -5°Cで4日間変態させた結晶の蝕像。不純物や夾雑物粒子に起因するピットが一行にならんでいる



第 11 図 氷の結晶に包含された PbI_2 粒子より発生したピット

第10図, A, Bはふってきた樹枝状結晶を -5°C で水蒸気でほとんど飽和した空間に閉じこめ約4日間変態させたのち腐蝕したものである。写真にみられるごとく, 昇華変形した結晶の周縁にそって, 不純物または夾雑物粒子を中心として形成された不規則な形のピットがならんでいる。これら微粒子は結晶の昇華とともに, 周縁からなかにむかって引つれられてきたものである。なお, このように長期にわたり融点近くで変態させた結晶面には $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ または $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝はほとんど観測されなかった。

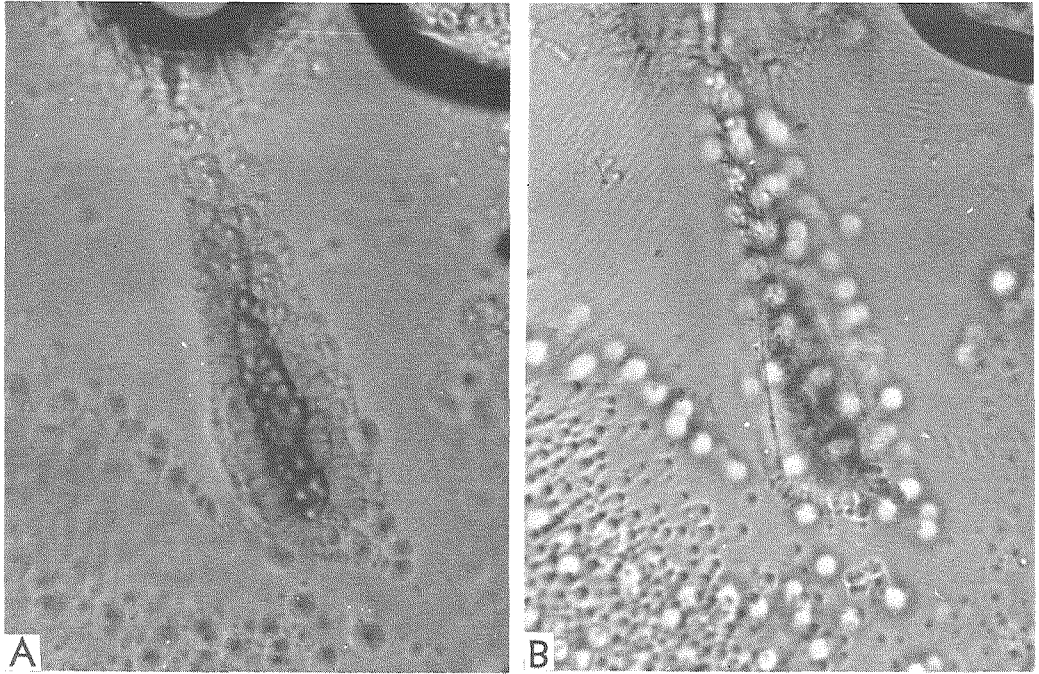
IV. 氷にとりこまれた夾雑物粒子によるピットの発生と転位の起源

前節で結晶表面に観測されるピットの起源の一つとして, 結晶中にとりこまれた不純物や夾雑物粒子が関係があるらしいことがわかった。それならば, 人為的に氷の結晶に不純物や夾雑物粒子を含ませておいてそれからピットが発生するかどうか調べてみる必要があるであろう。

低温室に蒸溜水を入れたシャーレを放置する。しばらくすると, 水面に平板状の氷がのび始める。ピンセットでその氷の一片をとり出し, ぬれている表面に沃化鉛(PbI_2)の粉末を乳鉢でよくすりつぶし蒸溜水にとかした一滴をのせる*。沃化鉛をとかした液は氷の表面に拡がるがやがて粒子をふくんだまま凍ってしまう。この氷の表面を腐蝕したのが第11図, A, Bである。両方の写真にみられるように氷のなかにとりこまれた PbI_2 の微粒子一つ一つからピットが発生しているのがわかる。もとの氷の面は底面ではなくそれに対し少し傾むいた面である。ピットは六角形でなく一方にのびた形になっている。沃化鉛は氷と同じ六方晶系に属する結晶である。第11図のAの写真を注意してみるとその六角形の結晶の破片がみえ, その破片のすみからピットが発生しているのがみえる。第1図で説明したように結晶に腐蝕液がかけられたとき, 結晶表面にあった不純物が溶解の中心となってピットを発生したとすると, 溶解は結晶表面にそって拡がり, やがて顕微鏡でも区別がつかなくなるであろう。しかし, 第11図では顕微鏡ではっきりみとめられるような深さのピットを発生したのであるから, 粒子はたんに表面にのっているのではなく, ある深さの層内に埋っていてその一部が表面に顔を出していたものと思われる。この露出した部分が溶解の出発点となってピットを発生したものと思われる。したがって第11図のピットは転位とはあまり関係のないピットである。第9図に示す昇華した雪の結晶の表面にみられる不規則な形の浅いピットはおそらくこのような原因で形成されたピットであると考えられる。

第12図, Aは水の凍結によってできた氷の底面にみられた底の深い転位ピットの集団である。顕微鏡の焦点を表面から内部にずらしてゆくと, 写真Bに示すように表面にあったピットの集団の真下に無数の夾雑物粒子や細かい気泡などが見出される。点々と散在する白いスポットは焦点ぼけになった表面のピットである。反対に下面のピットが黒い点になって写っている。この写真から氷の内部に夾雑物粒子がとりこまれると, そのまわりに転位を発生しうることが想像される。しかし, 実際問題として, 夾雑物が氷に包含されればそれが如何なる粒子で

* 沃化鉛の溶解度は 0°C で 0.1 g/l の程度である。



第12図 氷の内部に包含されている夾雑物粒子より発生した転位線によって
つくられたピットの群

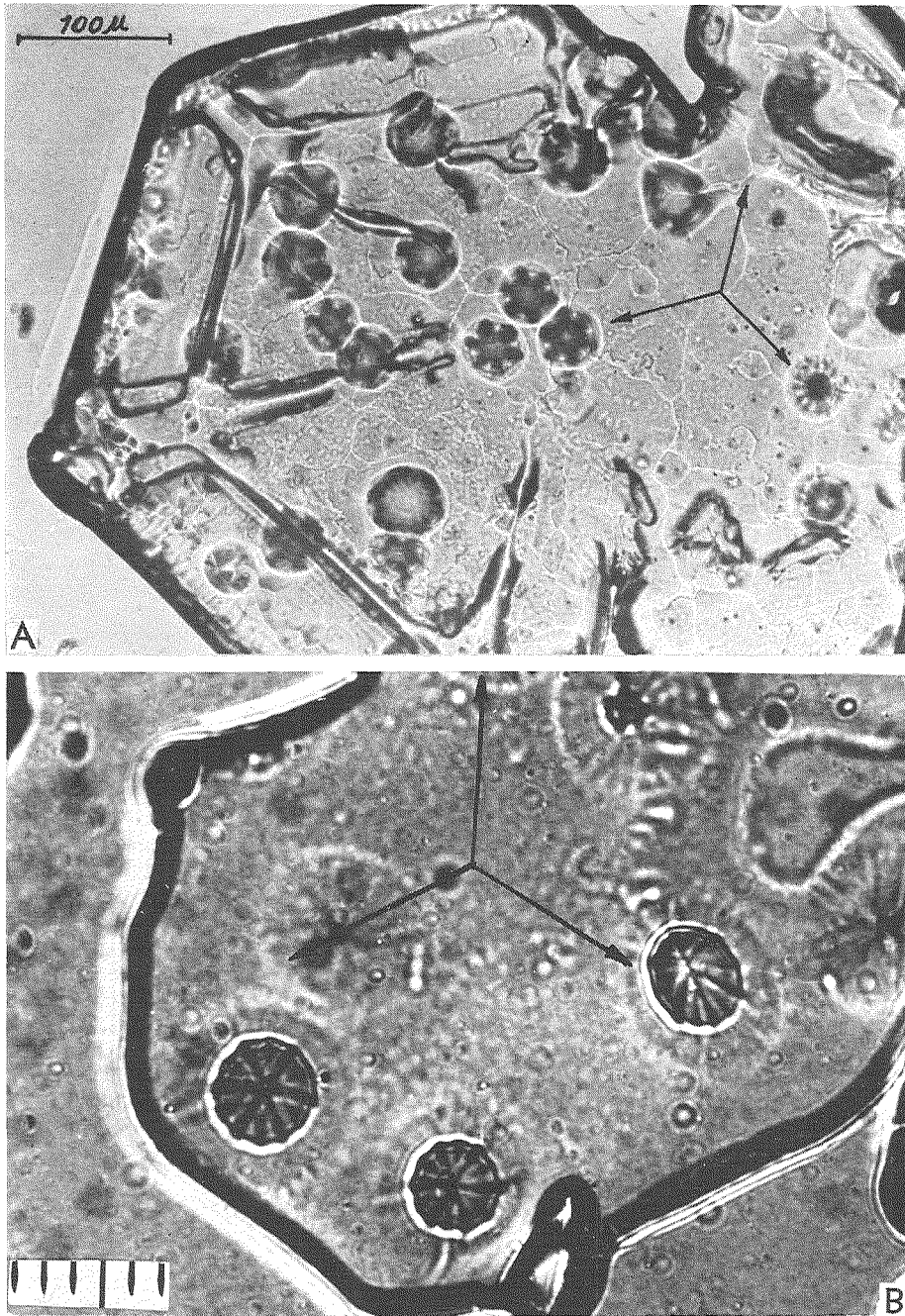
A: 上面の転位ピットの分布

B: その直下水の内部に包含されている夾雑物に焦点をずらしたところ

あっても必ず転位を発生するとは限らないであろう。転位を発生するためには結晶のなかに包含された粒子によってまわりの格子が転位を発生するのに必要にして十分な応力をうけなければならぬ。したがって包含された粒子と氷との相互作用、粒子の大きさ、粒子の物理、化学的性質が転位の発生に関与するであろう。氷は透明な結晶であるから内部がよくみえる。この写真はコズロフスキーが提案したように結晶が固形粒子を包含するとそれから転位を発生するという一つのよい例とみなすことができる。

雪の結晶が成長してゆくとき、エアロゾル粒子が結晶のなかにとりこまれて、それからコズロフスキーの考えにしたがって転位が発生すると仮定すると、この場合の転位は多分 Burgers Vector が c に等しいラセン転位であるだろう。転位線は half loop となって底面に顔を出すものもあれば一端は底面を走って柱面に露頭をもつものもあるであろう。ともかく腐蝕液がかけられるとそれらの露頭を中心としてピットが形成される。しかし雪の結晶がある程度昇華すると、浅いところに包含されていた夾雑物粒子は表面に露出するが深く埋っている粒子はまだ転位線をのこしている。このとき表面が腐蝕されると第9図にみられるように底の浅いピットと底の深いピットの両方が同時に観測されることになる。

転位はもともと結晶が外力によって塑性変形を受けたとき結晶内部に導入されるものである。著者は雪の結晶表面に観測される転位ピットのすべてが結晶内部にとりこまれた不純物や



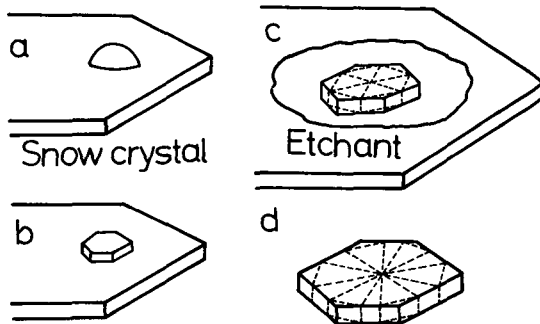
第 13 図 雪の結晶表面に凍着している過冷却水滴の腐蝕像

夾雑物粒子から発生したものであるというつもりはない。少なくともその一つの原因になりうるということを示したのである*。

V. 雪の結晶表面に凍着した過冷却水滴の腐蝕像

雪の結晶の蝕像の観測中興味のある二つの現象が見出された。その一つがここにのべる結晶表面に凍着している過冷却水滴の蝕像であり、他の一つは次節でのべる腐蝕液の薄膜が結晶の表面を拡散してゆくとき示す蝕像である。

雪の結晶は落下の途中で過冷却した雲の層を通りぬけ、その表面に過冷却水滴を凍着させて落ちてくることがある。このような結晶に腐蝕液をかけたのが第13図のA及びBである。Aをみると、大きさが $30\sim 40\mu$ の半球状に凍りついた水滴の内部に互に 60° の角度で交わる六本の太いすじがみえる。興味のあるのはこれら6本のすじの方向がもとの雪の結晶のa軸の方向(3本の矢印で示す)とは 30° くいちがっている点である。もし過冷却水滴が雪の結晶表面に

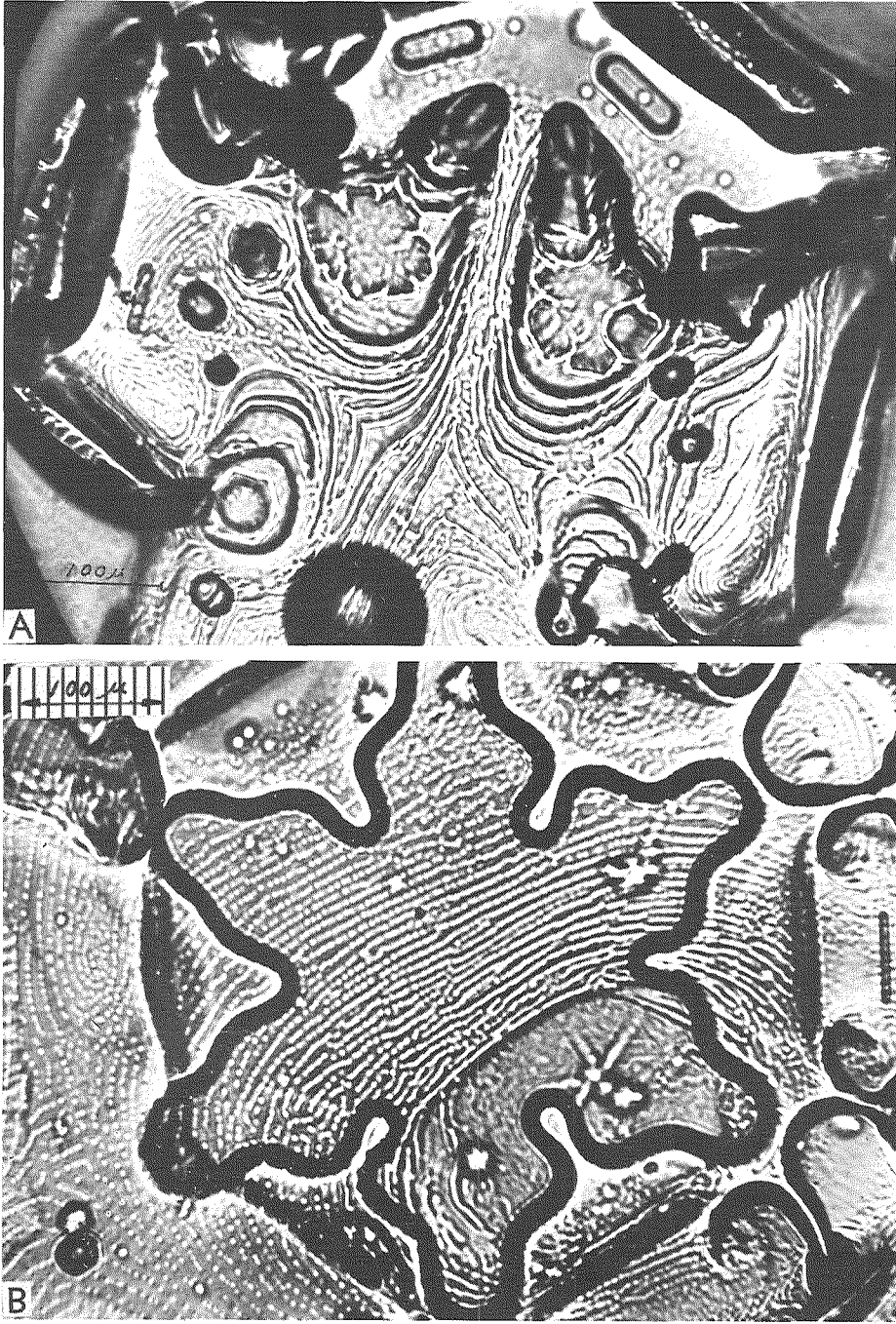


第14図 雪の結晶表面に凍着した過冷却水滴が腐蝕液で腐蝕される過程の模式図

附着して凍り始めたとすると、雪の結晶と同じ結晶学的方位をもつように結晶化すると考えるのが極めて自然である。もしそうだとすると、蝕像の模様がもとの結晶と方位が 30° ずれてみえるのは一見、矛盾するようにみえる。しかし、この矛盾は次のように考えれば理解される。第14図は、過冷却水滴の雪の結晶表面での凍結と、腐蝕液による腐蝕のプロセスを模式に画いたものである。雪の結晶表面に半球状に附着した水滴aはすぐ凍り始めるが、それは下の結晶の方位と同じ方位をもって凍るであろう。凍結直後の水滴は半球状であってもやがて時間がたつとある条件では結晶面があらわれてくるであろう(b)。このようなとき腐蝕液をかけると、まずとがった稜または角のところから溶解がはじまる。そして互にとなりあった角または稜から、溶解の進行とともにあらわれた2つの結晶面がぶつかりと点線で画いたように、みかけ上a軸がもとの結晶のそれと 30° くいちがった図形ができ上ることになる。このような状態が第14図のAの写真であると考えられる。しかし、溶解が更にすすんでゆくと、この点線の六角形の角または稜から再びとけ始めてもと同じ配位をもつ図形にもどるであろう。しかし、まえにのべたように、腐蝕液の溶媒であるエチレンジクロライドは蒸発しやすく、腐蝕液は時間と共に腐蝕能力を失ってゆくからうえにのべたように腐蝕はそう長くはつづかないであろう。ときによって、六角形の角ま

面に半球状に附着した水滴aはすぐ凍り始めるが、それは下の結晶の方位と同じ方位をもって凍るであろう。凍結直後の水滴は半球状であってもやがて時間がたつとある条件では結晶面があらわれてくるであろう(b)。このようなとき腐蝕液をかけると、まずとがった稜または角のところから溶解がはじまる。そして互にとなりあった角または稜から、溶解の進行とともにあらわれた2つの結晶面がぶつかりと点線で画いたように、みかけ上a軸がもとの結晶のそれと 30° くいちがった図形ができ上ることになる。このような状態が第14図のAの写真であると考えられる。しかし、溶解が更にすすんでゆくと、この点線の六角形の角または稜から再びとけ始めてもと同じ配位をもつ図形にもどるであろう。しかし、まえにのべたように、腐蝕液の溶媒であるエチレンジクロライドは蒸発しやすく、腐蝕液は時間と共に腐蝕能力を失ってゆくからうえにのべたように腐蝕はそう長くはつづかないであろう。ときによって、六角形の角ま

* 雪の結晶がエアロゾルを含まない空气中で成長したとすると、転位ピットの数は非常に減るであろう。1965年5月東京で開かれた国際雲物理学会に出席した英国のJ. HallettはAerosol freeにした拡散箱のなかで成長した六角板の氷の結晶を腐蝕したところ全くピットを観測しなかったと著者に語った。この彼の観測はこの考えを支持するように思われる。



第 15 図 腐蝕液の薄膜の表面拡散のためにできた雪の結晶表面の縞模様

たは陵から始まった溶解が辺の長さの 1/3 まですすんだとき、溶解作用が止ったとすると第 15 図の d に画いたようにみかけ上 12 の陵をもつ蝕像が出現する可能性もあるわけである。事実そのような例が第 14 図の B の写真に示されている。

要するに、雪の結晶面に凍着した過冷却水滴はもとの結晶と結晶学的には同じ配位をもって凍る。これを腐蝕したときにみられる蝕像はもとの結晶と 30° くらいがった配位をとるように見えるがそれはたんに腐蝕のプロセスにともなりみかけの現象にすぎないと考えられる。

VI. 腐蝕液の薄膜が雪の結晶表面を拡散移動するときにみられる模様

以下にのべる現象は雪の結晶表面の構造とは直接関係はないが、腐蝕液の薄膜が結晶表面を migrate してゆくときにみられる興味ある現象の一つである。まず腐蝕液を厚くスライドグラスに塗る。そして雪の結晶を上面が液にふれないように注意して静かに液面に浮かせる。液は粘稠であるから結晶は沈まない。顕微鏡で結晶の表面をのぞいていると、腐蝕液はきわめてうすい膜となって結晶のふちからはい上り中心にむかって移動しはじめる。このとき第 15 図, A, B にみられるような縞模様がみられたのである。A は結晶の枝の先端の部分, B は腐蝕液が結晶の中心部にまで migrate してきたときの縞模様である。この縞模様は決して安定したものではなく時間がたつと共に縞と縞との間隔がのびたりちぢんだりする。このことからこの縞模様はもとから雪の結晶表面にあった構造ではなく、腐蝕液の薄膜の移動にともなってあらわれたものと考えられる。もし薄膜の表面を移動する速度がなんらかの理由でおそくなると、薄膜の前縁では溶媒の蒸発のためフォルムバールの濃度が高くなる。これがまた膜の前進をにぶらせる。ついには前縁のところではフォルムバールの固化が始まり土手ができ液の前進は一時的に止められる。しかしあとから拡散してくる液はこの土手をのりこえて進む。ある距離すすむとうえにのべたと同じ理由でフォルムバールの土手ができる。このような薄膜の間歇的な前進が写真にみられるような縞模様をつくりだすと考えられる。液がどんどん中心にむかって浸入してくると初めにできたフォルムバールの土手は再び溶媒にとけて消失する。このため縞模様の位置は決して安定したものではなく時間と共に変る。それ故、写真にみられる縞模様は結晶の表面構造と直接関係ないが、縞が平行にならんでいる部分は結晶の表面が平らであり、縞が同心円をつくっている所は小高い丘になっているであろう。この意味で第 15 図の写真は雪の結晶表面の topography を示すものといえよう。

VII. 結 語

ふってきたばかりの天然の雪の結晶を化学的に腐蝕すると、結晶面には底面に特有な六角形のピットと、非底面を暗示させる $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝が観測される。ピットの密度は 10^3 cm^{-2} 程度の非常に多い場合ときわめて少数の場合とがある。降りたての新鮮な結晶の腐蝕面には大抵の場合底の深いピットと主として $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝が観測されたが、昇華変態させた結晶面では底の浅いピットの数がふえ、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向に走る蝕溝がみられた。融点近くで、長期にわたって変態させた結晶を腐蝕するとほとんど底の浅いピット

だけになり蝕溝もまた消失する。雪の結晶表面に観測される転位ピットの一つの重要な起源として、結晶が大気中で成長してゆくときに包含したエアロゾル粒子が大きな役割を果していることが推論された。

雪の結晶は表面に過冷却水滴を凍着させてふってくる場合があるが、そのような結晶を腐蝕すると、水滴の蝕像はみかけ上 a 軸がもとの結晶のそれと 30° くらい違った模様を示すが、これは腐蝕の過程でおこるみかけ上の現象として説明が可能である。このほか腐蝕液の示す特異な性質の一つとして腐蝕液の薄膜が結晶表面を移動するとき、縞模様をつくりだすことが報告された。

この研究の一部は昭和 39 年度文部省科学研究費によって支弁された。

文 献

- 1) Kuroiwa, D. and Hamilton, W. L. 1962 Studies of ice etching and dislocation etch pits. *In Ice and Snow* (Kingery, ed.) 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. 又は格子欠陥研究の進歩 (大川章哉篇) アグネ社, 293-302.
- 3) Muguruma, J. and Higashi, A. 1963 Observation of etch channels on the (0001) plane of ice crystal produced by non-basal glide. *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1261-1269.
- 4) Levi, L., de Achaval, E. M. and Suraski 1965 Experimental study of non-basal dislocation in ice crystals. *J. Glaciology*, **5**, 691-699.
- 5) Kozlovskii, M. I. 1958 Formation of screw dislocation in the growth of a crystal around solid particles Eng. (trans.). *Soviet Phys. Crystall* **3**, 209.

Summary

Chemical etching was applied to natural snow crystals to observe surface structures. When a fresh surface of snow crystal was etched, typical hexagonal pyramidal etch pits (dislocation etch pits) and etch channels were observed. Surface density of the etch pits was found to be different for every crystal as seen in Figs. 2 and 3. The density of the etch pits was relatively high near the peripheries of the crystals. Etch channels on a fresh crystal surface were mainly oriented along $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ directions (Fig. 4), but sometimes etch channels oriented along $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ directions were found together with the others. Etching of sublimed crystals resulted in much fewer deep pyramidal etch pits caused by dislocation, and many more shallow etch pits produced by foreign particles on the surface (Fig. 9). Etch channels oriented along $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ directions were found predominant on sublimed crystal surface (Fig. 5), but no channels were observed on crystal surfaces annealed near the melting point for several days (Fig. 10). The following inference has been drawn from these observations. Aerosol particles are captured by a developing snow crystal, and they produce dislocations. When a snow crystal is sublimed slowly, entrapped aerosol particles would come out at the crystal surface, and no more dislocations would be found beneath the particles. Therefore, they create shallow etch pits.

An ice crystal containing PbI_2 particles was etched to demonstrate the etch-pit

formation by entrapped foreign particles. PbI_2 particles created the shallow etch pits (Fig. 11), and inclusions produced the dislocation etch pits at the surface right above them (Fig. 12).

In the course of the etching of snow crystals, two interesting etch patterns were observed. One of these patterns was that of frozen cloud droplets on snow crystal surface. They showed a different orientation (30° in angle) from that of the base crystal (Fig. 13). The other pattern was a fine step-like structure produced on a snow crystal surface placed on the surface of the viscous etchant (Fig. 15). The step-like structure was produced by the surface migration of the thin film of the etchant. The formation of both patterns was explained as the apparent phenomena caused by the etching processes.