



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水氷界面における気泡の発生と捕捉
Author(s)	前野, 紀一; MAENO, Norikazu
Citation	低温科学. 物理篇, 24, 91-109
Issue Date	1966-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18037
Type	departmental bulletin paper
File Information	24_p91-109.pdf



氷水界面における気泡の発生と捕捉^{* **}

前 野 紀 一

(低温科学研究所 物理学部門)

(昭和40年9月受理)

I. 序 論

天然の池や湖にはった氷の中には多くの場合、種々の形や大きさの気泡が含まれている。これらの気泡のあるものは点々と一列に並んでいたり、あるものは直径の等しい平行な気柱の列であったり、またあるものは気柱の途中が周期的にくびれて数珠を繋いだように見えたりする。市場で売られている市販氷は、気泡を含まないように特に注意して作られているにもかかわらず、氷塊の中心部には気泡や気柱が凍結方向に並んでいるのが見られる。

氷の中に包含されているこのような気泡や気柱は、水の中に溶けこんでいた気体（主に空気）が水の凍結の際折出して氷の中に捕捉されたものと考えられる。一般に、融液 (melt) から固化が起る時気泡や気孔が結晶固体内部に包含される現象は、金属や岩石の固化の時ごく普通に見られる現象である。冶金工業では、このような気泡や気孔を「巣」と呼んでおり、巣のない金属塊を作ることは冶金工業の最も基本的な課題の一つである。

これまで、氷に含まれる気泡の研究は、主として氷河の氷についてなされてきた。ところが、氷河の氷に含まれている気泡は、積雪の中の空隙が長年月の圧密化の間に氷の中に分離した形で閉じこめられたものであり、水が凍る時氷の中に包含された気泡とは、その捕捉機構において根本的に異っている。

これまで、水の凍結で出来た氷の中の気泡について簡単な記述はあるが^{1,2)}、気泡が氷に包含されてゆく過程を顕微鏡的に調べた研究はそう多くはない。A. E. Carte³⁾は、二枚の有機ガラスの間に挟んだ水を一方から凍らせる実験をし、水と氷との界面で捕捉される気泡が、凍結速度と水に溶けこんでいた空気の量とに関係することを見出した。また、A. E. Corte⁴⁾は、凍土層や凍上層が凍結、融解を繰り返しているうちに、土壌粒子を大きさによって篩い分けする現象——sorting——を調べるための基礎的実験として、氷の凍結面に置いた岩石や土壌粒子の挙動を観察した。彼は、下から上に向かって成長している氷の凍結面に土壌粒子を並べ、どんな粒子が氷に捕捉され、どんな粒子が捕捉されないかを、凍結速度、粒子の種類、大きさを変えて調べた。その結果、凍結速度があまり大きくない時には、ほとんど全ての土壌粒子が氷に捕捉されることなく凍結面にのって上方へ運ばれる。しかし、粒子の移動したあとの氷の中には、

* 北海道大学低温科学研究所 業績第759号

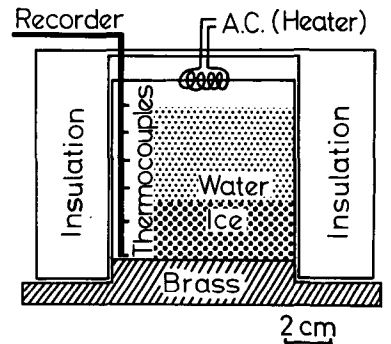
** 北海道大学大学院理学研究科地球物理学修士論文

一列にならんだ気泡が残されることを見出した。彼は、水氷界面と粒子との相互作用、気泡の発生そして気泡の氷による捕捉の機構などについては、あまり深い注意を払わなかったが、これらは凍上の機構にもおおいに関係を持つ興味ある問題である。

この論文は、水氷界面における気泡の発生と捕捉の機構を、界面に置いた固体粒子との関連において調べ、天然氷や市販氷に見られる気泡や気柱の分布の周期性、あるいは規則性を説明しようとするものである。

II. 実験装置

水と氷との界面に異物が存在する時発生する気泡を顕微鏡で観察するために、第1図のような装置を作った。水を入れる容器は縦8 cm, 横2 cm, 深さ8 cmの大きさで、厚さ1 mmの板ガラスを張り合わせ、底はガラスではなく厚さ2 cmの真鍮ブロックで出来ている。容器の側面は断熱材で被っている。水を入れて全体を低温室に置くと、容器の底からのみ凍結が始まる。図に示したヒーターは、水の上面からの凍結を防ぐのと、低温室の温度に応じてこれに流す電流を調節し、凍結速度を変えるためのものである。凍結面を常に平らに保つため、凍結速度を $0.4\sim 15\ \mu/\text{sec}$ の範囲内で変えて実験を行なった。凍結速度が、およそ $15\ \mu/\text{sec}$ 以上の時には、凍結面が細胞状、あるいは樹枝状になって成長するのが観測された。

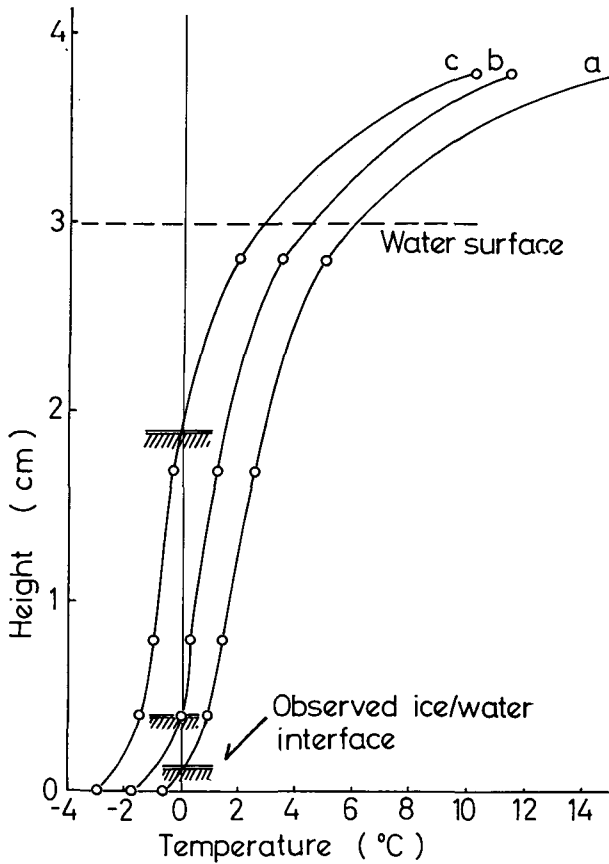


第1図 実験装置

水の中の温度分布は、約5 mm毎に銅・コンスタンタン熱電対を六点釣り下げ、電子管式自動記録計に記録した。第2図はその一例である。図の曲線 *a*, *b*, *c* は凍結が始ってから、それぞれ0分, 13分, 45分後の氷から水にかけての温度分布を示す。斜線は、それぞれの時刻における凍結面の位置を示す。時には、容器の底の水の温度が 0°C 以下になっても、凍結の始まらないことがある。そのような時は、細いガラス棒で底を刺激して凍結を開始させた。

使用する水にあらかじめ溶けていた空気の量は直接知る方法が無いので、水中の溶存酸素量を測定してその大体の目安とした。酸素測定には、ウィンクラーの方法⁵⁾を用いた。この測定によると、30分間煮沸した蒸留水、そのままの蒸留水、及び振動、攪拌して空気とよく混合させた蒸留水の溶存酸素量は、 0°C 1気圧に換算して、それぞれ20%, 65%及び95%であった。但し、 0°C 1気圧での水の飽和溶存酸素量は $10.29\ \text{cm}^3/\text{l}$ である。以上の三種の蒸留水について実験を行なったが、大部分の実験には、溶存酸素量95%の蒸留水を用いた。

凍結面を容器の後面から照明し、水平顕微鏡(倍率 $\times 30\sim \times 150$)で観察した。時々、手前のガラス面に氷が這い上って成長し、顕微鏡での観察を妨げることがあったが、その場合には、手前のガラス壁を、 Sb_2O_3 含有の SnO_2 膜の蒸着してある板ガラスに張り換え、それに微量の電流を流して壁面の凍結を防いだ。



第2図 水の中の温度分布。bとcの曲線は、それぞれaから13分及び45分経った後の温度分布を、斜線はそれぞれの時刻における凍結面の位置を示す

III. 気泡の発生と成長

1. 気泡の発生

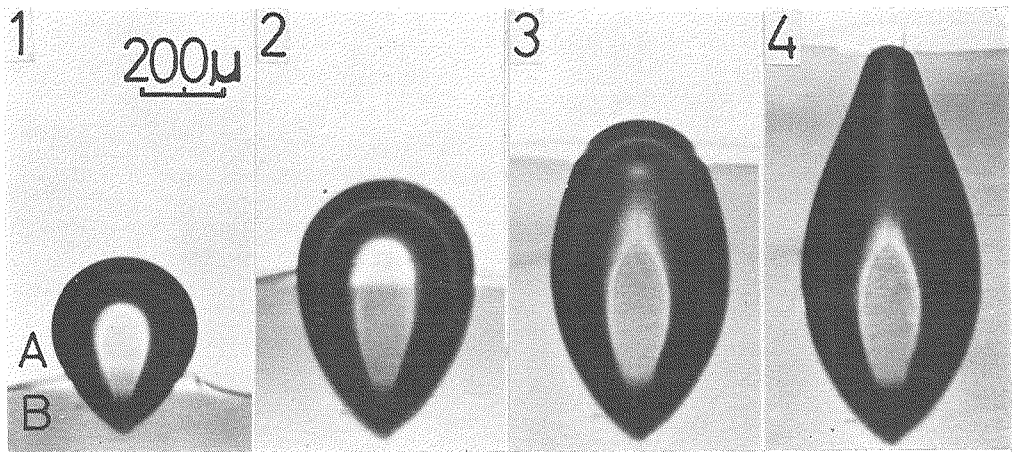
一般に、融液の一部からゆっくりと固化が起る場合、含有不純物は液・固界面に押し出されて固相の中に入らないことが知られている。この現象を利用して、融液から純粋な結晶を作る一つの方法は、特に帯融解法 (zone melting) という呼名で知られている。

蒸留水を凍結させる場合、水の中に溶存している不純物の主なものは空気である。氷は空気をほとんど含まないので⁶⁾、水の中に溶けていた空気分子は凍結の進行と共に凍結面に追い出される。水中での空気の拡散は遅く、その拡散係数は、 0°C 1 気圧で $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の程度なので、凍結速度が十分大きいと、凍結面前面の空気濃度は次第に高まってゆく。やがて、この濃度がある臨界値に達すると、気泡が発生し目に見えるような大きさに成長する。ところで、我々の装置では、凍結面は下から上に向って進行してゆく。第2図の温度分布から明らか

なように、水の最大密度面は容器の上方にあって、水の中には密度差に基づく対流が存在し、凍結面に生じた空気の高濃度層は多少薄くなるであろう。しかし、実験には、ほとんど空気で飽和している蒸溜水を使用したから、凍結面前面には常にかんりの空気の過飽和が生じていたと考えることが出来る。

まず初めに、凍結面における典型的な気泡の発生と、それが氷に捕捉されてゆく過程を示そう。第3図の1は凍結面で発生してから5秒後の気泡である。**A**は水を、**B**は氷を示す。この時の平均凍結速度は、 $3.3 \mu/\text{sec}$ であったが、凍結面前面には相当高い空気の過飽和が存在していて、発生と同時に気泡はほとんど瞬間的に直径 50μ 位になった。氷の中の気泡のとがった先端の所に、気泡を発生させるもとになる核が存在していたと考えることが出来る。しかし、この核は小さいので写真には写っていない。発生した気泡の中には、急速に大きくなって浮力で界面を離れ、上方へ浮き上ってゆくものもあった。しかし、大部分の気泡は、発生するとすぐ氷に捕捉される。写真に見られるように、氷はあたかも液体のように気泡の側面を這い上り気泡をしっかりと捉まえている。この這い上りの高さは、我々の実験では $50 \sim 100 \mu$ であった。

この気泡の場合は、気泡への空気の補給が不十分で紡錘形をなして氷の中に包含された。しかし、この気泡から離れた他の場所に発生した気泡のなかには、十分な空気の補給を受けて細長い気柱に成長してゆくものもあった。第3図のように紡錘形をして包含された気泡は、いつまでもこの形を保っているのではない。やがて、とがった部分は表面張力の作用で丸くなり球形、または楕円形に変わってゆく。



第3図 気泡が凍結面に発生し、氷に包含される過程。1は発生してから約5秒後の気泡である。**A**と**B**はそれぞれ水と氷をあらわす。時刻 1. 0秒 2. 90秒 3. 180秒 4. 270秒

2. 気泡の形と安定性

ここで、水氷界面に束縛されている一個の気泡の安定性について考えてみよう。

第4図は凍結面に捕えられた一個の気泡の模式図である。界面に捕えられている気泡の内部の

圧力を P_a とすると、 P_a は 大気圧 P_0 、静水圧 P_h 、及び表面張力に基づく圧力 P_σ と釣り合っている筈である。

すなわち

$$P_a = P_0 + P_h + P_\sigma \quad (1)$$

が成立する。

気泡の頂点を O とし、水面から O までの深さを h_0 、 O から離れた気泡の曲面の任意の一点を A とし、その水面からの深さを h とすると、 A における静水圧 P_h は

$$P_h = P_{h_0} + \rho_w (h - h_0) g \quad (2)$$

である。ここに、 ρ_w は水の密度、 g は重力加速度、そして P_{h_0} は、 O における静水圧である。

ところで、第3図の写真からわかるように、気泡の形は頭部を除き、一般に球形ではない。従って、頭部から離れた任意の点 A における曲面は、二つの主曲率半径 R_1 、及び R_2 で決められるであろう。故に、 A における、表面張力に基づく圧力 P_σ は、ラプラスの式

$$P_\sigma = \sigma_w \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3)$$

によって与えられる。ここに、 σ_w は水の表面張力である。こうして、 A において気泡の表面に働く圧力は

$$P_a = P_0 + P_{h_0} + \rho_w (h - h_0) g + \sigma_w \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4)$$

となる。

ところで、球面である気泡の頂点 O では、その曲率半径を R_0 とすると、圧力は

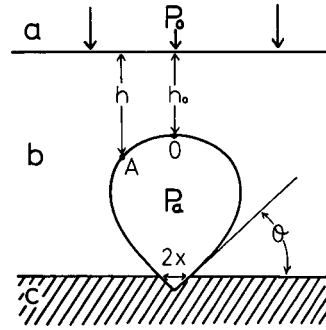
$$P_a = P_0 + P_{h_0} + \frac{2\sigma_w}{R_0} \quad (5)$$

である。第(4)式と第(5)式とから

$$\frac{2\sigma_w}{R_0} = \rho_w (h - h_0) g + \sigma_w \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6)$$

という関係を得る。気泡の水と接触している曲面のいかなる点も、第(6)式の関係を満たしなければならない。また、この関係を満たすように水の中の気泡の形は決まるであろう。そして、既に氷に包含された気泡の側面は、その時々の中の水中の気泡の壁の包絡面であろう。

第(1)式から明らかなように、界面に発生した気泡は表面張力に基づく圧力 P_σ を受ける。この表面張力の寄与は、一つの相の中に他の一つの相が出現する、いわゆる核形成—nucleation—の際、無視することの出来ない量である。従って、空気の濃度が過飽和になった水氷界面で気泡が発生する場合にも、 P_σ の寄与が極小であるような条件の時気泡が出現するであろう。このことが、一般に界面で気泡を発生させるためには、なんらかの核を必要とする要因となる。



第4図 水氷界面における気泡の模式図。a, b, c はそれぞれ大気、水、氷を示す

事実このあとの実験で示すように、水氷界面に核となる固体粒子を置くと、必ず気泡の発生を伴うのである。

ごく稀ではあるが、界面で急速に大きく成長した気泡は凍結面から離れて浮上することを1で記した。気泡が自力で浮上するためには、浮力が気泡と氷との間に働く付着力に打ち勝たねばならない。第4図のように、気泡が氷と接触している部分の直径を $2x$ とすると、付着力は大ざっぱに見積って、 $2\pi x\sigma_w \sin \theta$ の程度である。 σ_w は水の表面張力、 θ は気泡と氷との間の接触角である。気泡の体積を V 、空気の密度を ρ_a とすれば

$$V(\rho_w - \rho_a)g > 2\pi x\sigma_w \sin \theta \quad (7)$$

の関係が成立する時、気泡は付着力に打ち勝って水氷界面から浮上するであろう。

例えば、発生した気泡が球形をしていると考えて、その半径を 100μ 、 σ_w を 80 dyne/cm とし、 θ は大体 $60^\circ \sim 100^\circ$ の間に分散して一定値を示さなかったが、今頻度の多かった 75° とすると、 x は 0.085μ の程度である。すなわち、気泡はほんのわずかに氷と接触しているだけで、簡単に凍結面に束縛される。但し、この見積りは、第3図や第4図のごとく、気泡と氷との接触面に水の膜が挟まれていない場合であり、気泡が水膜を介して氷と接する時は、話が別である。これについては、後にVIIIで述べる。

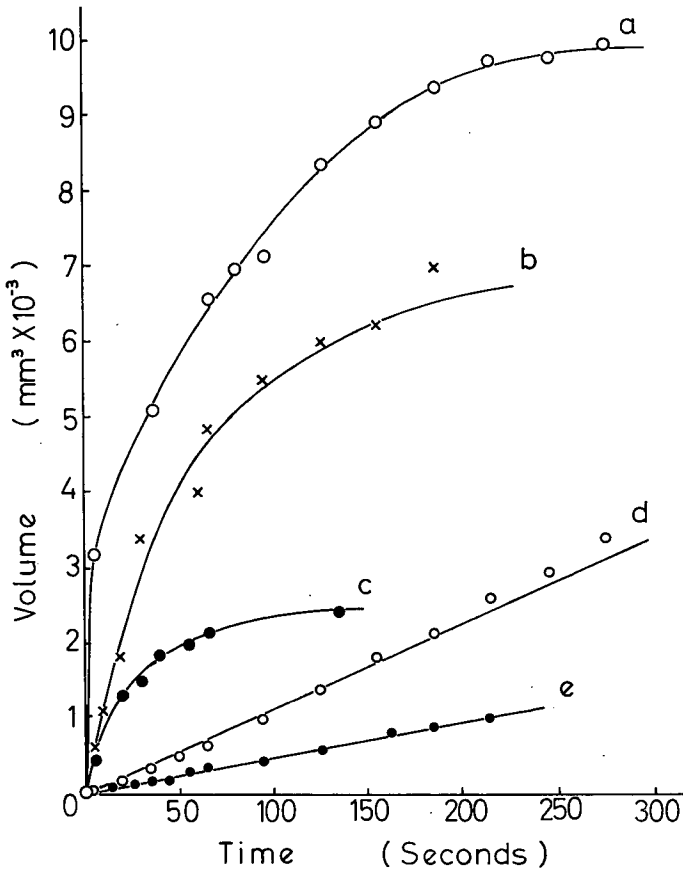
3. 気泡の成長

凍結面に発生した気泡は、その周りの水が空気について過飽和である限り成長を続ける。もしも、この時何らかの原因で、注目している気泡への空気の補給が減るか、または無くなると気泡は第3図に示したように、氷の中に包みこまれる。この空気の補給が減る原因として、種々のことが考えられる。もしも、気泡が水を入れた容器の壁に接して発生したとすると、その気泡への空気の補給は、真中に一つだけ孤立している気泡に比べて半分に減るであろう。同様に、一つの気泡を取り巻いて幾つかの気泡が発生したとすると、真中の気泡の成長は周りのものに比べて一段と遅れるであろう。空気の補給と氷の成長とが適当に釣り合うと、気泡は直径を変えない「気柱」として氷に捕捉されてゆく。

気泡や気柱の水平断面を見るといつも円なので、気泡や気柱の成長軸は回転軸とみなすことが出来る。顕微鏡写真からその体積を求め、時間と共にプロットしたのが第5図である。曲線a, b, cは、直径が時間と共に変化する場合で、aは第3図の気泡の成長曲線である。これらは、いずれも成長と共に空気の補給が減じた場合である。dとeは直径が変わらず気柱状に伸びた場合で、当然ではあるが、体積は時間に比例して増加している。

界面に発生した気泡が、丸い気泡のままで氷に包まれるか、または細長い気柱として氷に捕捉されるかは、おそらく気泡への空気の補給の度合と、気泡の周りの凍結面の進む速さで決るであろう。そして、補給の度合、すなわち、空気の過飽和度は、水にあらかじめ含まれていた空気の量と凍結速度、そして凍結が始ってから時間とで決る。しかしながら、一定の直径を持った気柱は非常にしばしば見られるから、この条件はそれ程厳しいものではないであろう。

湖や池にはった氷の中には、周期的に直径を変えている気柱の見られることがある。これ



第5図 凍結面前面に発生した気泡の成長曲線。曲線a, b, cの気泡の直径は徐々に減少し、結局は氷に完全に包含された。dとeの気泡の直径は変わらず、気柱として氷に包含された。
 平均凍結速度 (μ/sec): a) 3.3 b) 6.2 c) 2.7 d) 5.5 e) 3.3

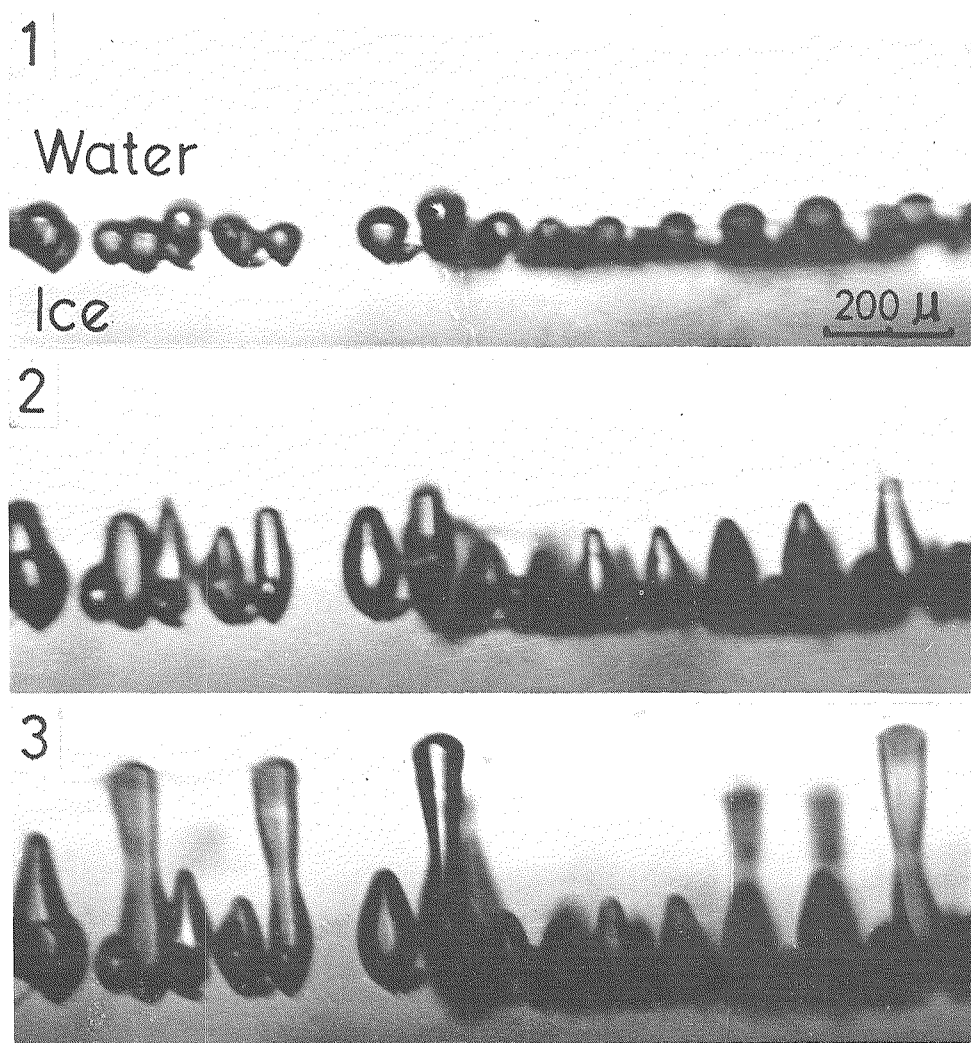
らの気柱は、多分気温の周期的変化が凍結速度と気泡への空気の補給とを周期的に変えたために生じたのであろう。実験室では、気泡が成長しつつある時、容器に軽い衝撃を与えると気泡は急激に体積を増し、この衝撃を一本の気柱に周期的に与えると途中で幾つかのくびれのある気柱に成長することを確めた。

IV. 気泡の核

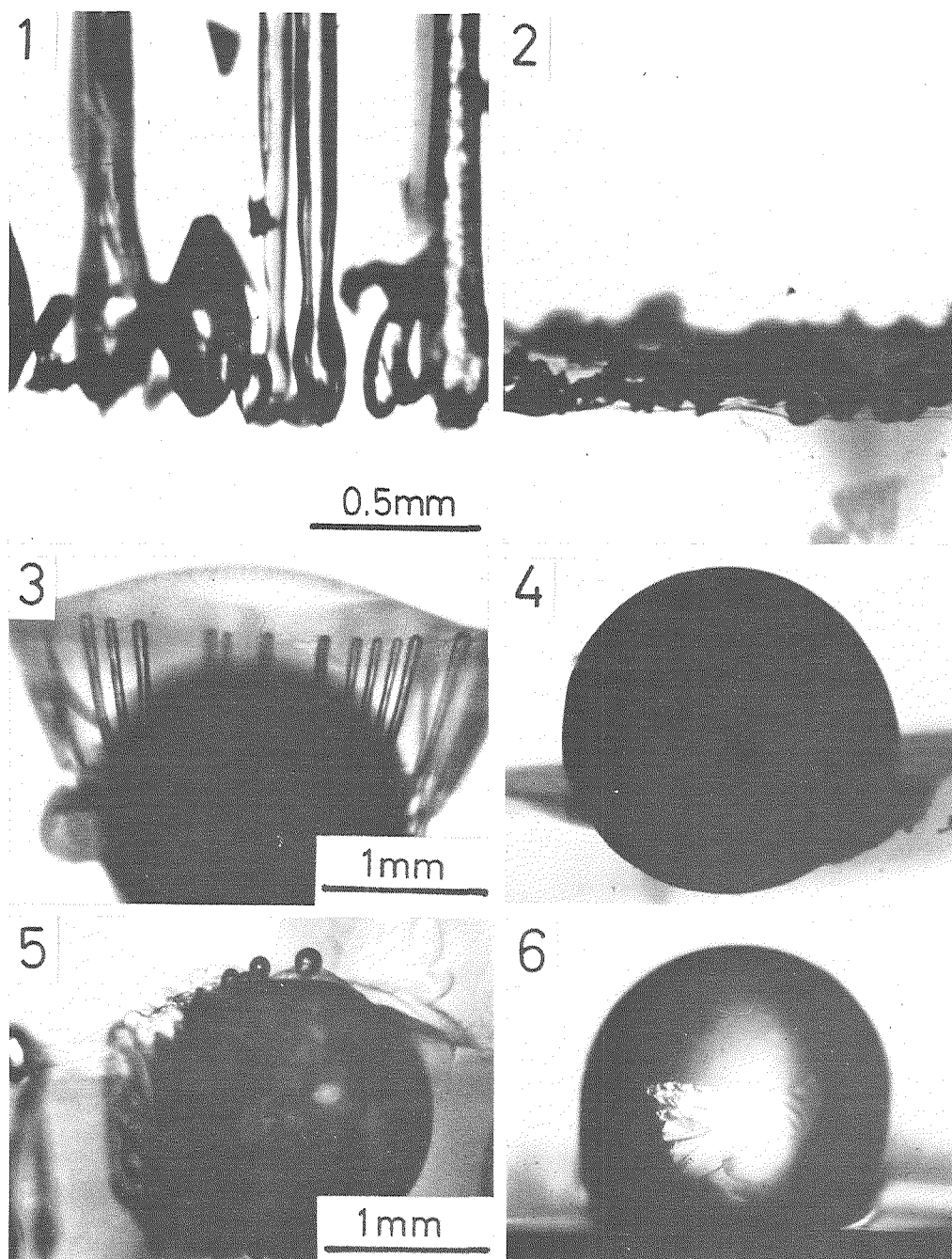
前節で、気泡の発生には核が必要であることを注意したが、もしも、核がなければ凍結の進行と共に界面の空気濃度がかんりの過飽和となっても、気泡は発生しないであろう。我々の実験で、凍結面はほとんど平らな滑面であったから特に気泡を発生しそうな凹凸はなく、また氷の結晶粒界も特に気泡の発生する場所ではなかった。

容器に水を入れてゆっくり氷を成長させた時、氷がかんりの厚さに達しても界面に気泡の

現われないことがしばしばある。そのような時、先の鋭いガラス棒で水と氷との界面を引掻くと、瞬間的に非常に細かい気泡が氷の面の条痕に沿ってのみ発生する。その時の写真が第6図である。1は条痕を付けてから5秒後で、各々の気泡は既に直径 $50\sim 100\mu$ に成長している。この実験は、凍結が進行しつつある水氷界面にはかなりの溶存空気の過飽和が実現されておりしかも核がないために気泡を発生しなかったということの有力な証拠である。このように、一度に沢山の気泡が接近して発生すると、先に述べたように気泡への空気の補給が一様でなくなり、隣の気泡との間隔が大きい有利な気泡だけが成長を続け、他の気泡は成長が遅れて氷に包まれてしまう(第6図の2と3)。



第6図 凍結面を鋭いガラス棒で刺激した時、その条痕に沿って発生した気泡。1は発生後5秒、2と3はそれぞれ1の10秒後、及び20秒後の写真である

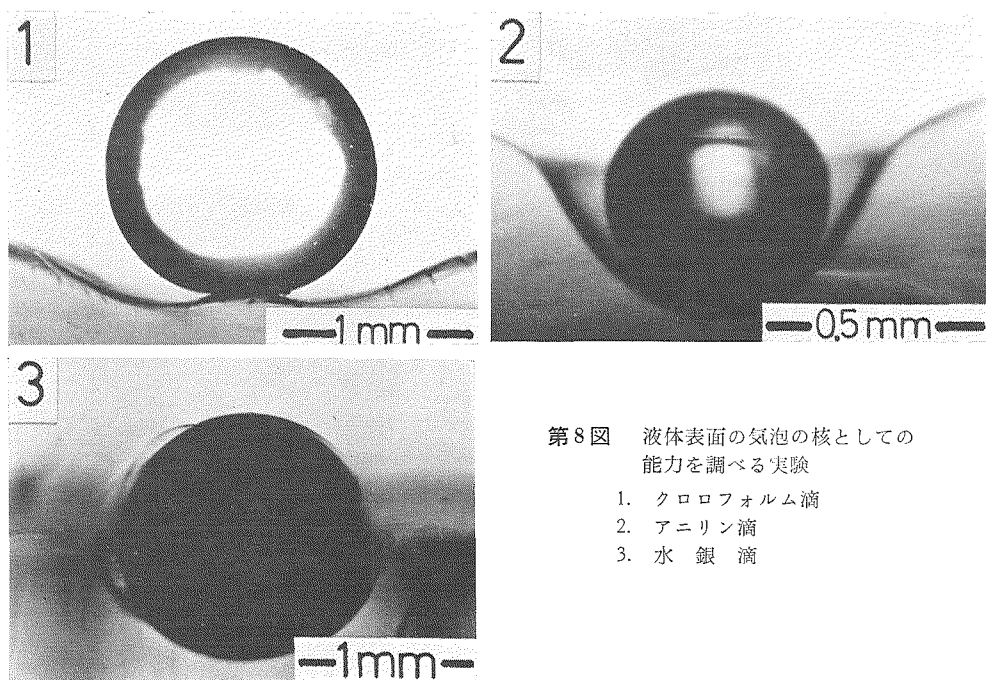


第7図 固体表面の気泡の核としての能力を調べる実験。
 1. カーボランダム粒子 2. 30分間煮沸したカーボランダム粒子 3. 鉛球 4. メタノールで処理した鉛球 5. ガラス球 6. 5% 塩酸で処理したガラス球

次に、氷以外のどんな物質がどんな状態の時、気泡を発生させる核として作用するかを調べてみよう。まず、組成と大きさのわかっているカーボランダム粒子を蒸溜水でよく洗い、 0°C 近くの蒸溜水に浸したまま空気に触れないように注意して凍結面に並べてみた。そうすると第7図の1に示すように、ほとんど全ての粒子から気泡や気柱が発生した。ここで、特に注意すべきことは、大抵のカーボランダム粒子は自分が発生させた気泡や気柱を氷の中に残しながら、自分自身は凍結面と共に上方に移動していったことである。従って、これらの粒子は写真に写っていない。但し、1の写真の中に、気泡を伴わない三角形の粒子が二、三見られるがこれらの粒子は、後で述べる理由によって、多分初めから気泡の核としての能力を持っていなかったのであろう。

ところで、カーボランダム粒子を、メタノール、あるいは稀塩酸で洗い、その後蒸溜水で完全に洗滌してから、同じように空気に触れないように注意して凍結面に置くと、最早気泡を発生しない。カーボランダム粒子を蒸溜水の中で煮沸し同様に試ても、第7図の2のように気泡を発生しなくなる。これらのことから、アルコールや酸、あるいは煮沸によって表面を処理されたカーボランダム粒子は、気泡を発生させる能力を失うことがわかる。次に、散弾（鉛）とガラス球についても同じ実験を繰返したが、結果はカーボランダム粒子の場合と同様であった。第7図の3は処理前の散弾で表面から放射状に気泡を発生させている。4は処理後で気泡は発生していない。第7図の5は処理前の、そして6は処理後のガラス球である。

次に、液体表面が気泡の核として作用するかどうかを調べるために、水に対する溶解度が小さく、比重が水より大きい液体の小滴を凍結面に置いてみた。第8図の1, 2, 3はそれぞれ



第8図 液体表面の気泡の核としての能力を調べる実験

1. クロロフォルム滴
2. アニリン滴
3. 水 銀 滴

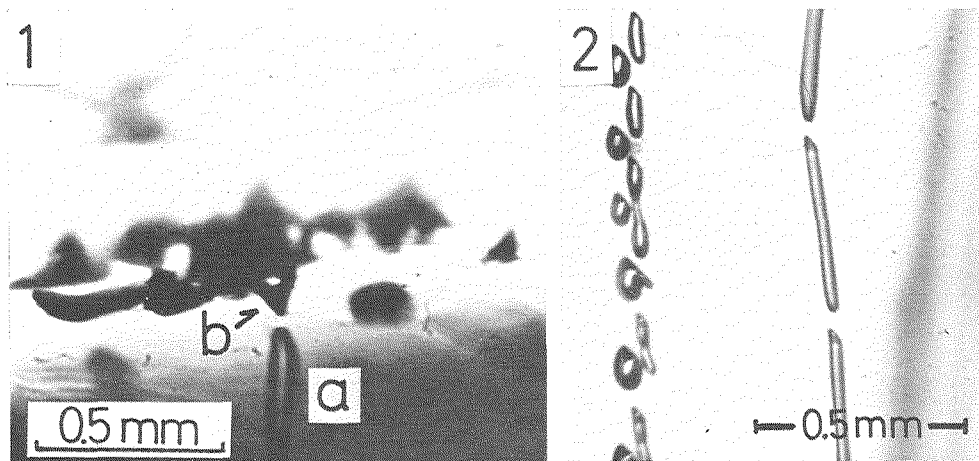
水氷界面に置かれたクロロフォルム、アニリン、水銀の小滴である。いずれも、気泡を発生する核としては働かない。

クロロフォルム滴とアニリン滴の下では、凍結面が下っている。これは、クロロフォルムやアニリンは僅かではあるが水に溶けるため、液滴はその溶液で包まれているのである。やがて、氷は液滴をその場所に残し、液滴から溶け出した溶液で満たされた細長い柱を作りながら進行して、遂には氷の中に液胞の包含物を作る。

先に、煮沸したカーボランダム粒子は気泡の核としての能力を失うと述べた。ところが、この粒子を完全に乾燥した後凍結面に並べると、再び気泡を発生するようになる。これらのことから、固体粒子が気泡の核として作用するのは、その表面、または表面の細かな割目に微量の空気を吸着しているためであると想像される。

V. 凍結面における粒子の移動

一般に、不純物や夾雑物を含む融液、あるいは溶液から結晶がゆっくり成長する時、界面はそれらを押しのけながら進む。A. E. Corte⁹⁾は、凍結面に置いた土壌粒子が核となって発生させた気泡を氷の中に残しながら、粒子自身は氷に包含されることなく凍結面と共に移動してゆくのを観測した。また、ごく最近、D. R. Uhlmann 達⁷⁾は、種々の結晶の成長面に置かれた微粒子が結晶に包含される場合の限界速度について研究した。A. E. Corte の実験では、気泡を発生する粒子のみが氷に包含されることなく界面と共に移動するように見える。しかし、我々の実験では必ずしもそうではなく、気泡を発生しない粒子でも氷に捕捉されることなく界面と移動し得る。要するに、水氷界面に存在する異物粒子が凍結面に捕捉されないためには



第9図 凍結面とカーボランダム粒子との間に発生した気泡。

1の**b**は、発生したばかりの気泡、**a**は粒子が凍結面と共にもっと下にあった時発生して、氷に包含された気泡である。2は、このようにしてカーボランダム粒子の移動したあとの氷の中に配列した気泡の列である

粒子と氷との接触面に水の膜が存在し、粒子は氷と直接接触していないと考えざるをえない。カーボランダム粒子を例にとって、凍結が進行しつつある時の粒子と氷との接触面を詳しく観察してみよう。

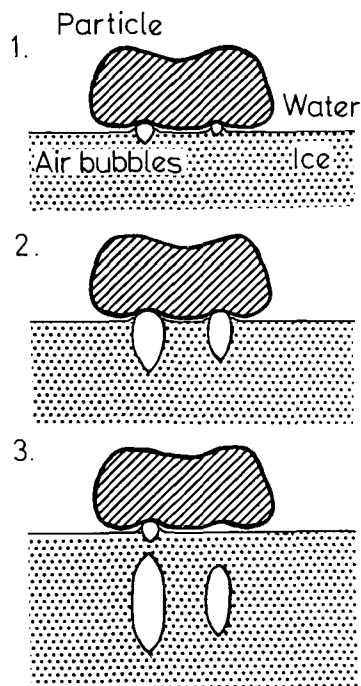
まず、氷が適当な厚さに成長した時カーボランダム粒子を静かに水氷界面に並べる。そうして、界面の斜め下から氷を通して、上向きに移動しつつある粒子の接触面を見たのが、第9図の1である。写真に写っている二本の気泡のうち、**a** は既に氷の中に包含された気泡、**b** はまさに粒子と氷との接触面で新たに成長しつつある第二の気泡である。粒子は、**a** の気泡を発生させた時、界面と共にずっと下の方にあった。このようにして、粒子は写真2に示すごとく、点々と気泡、または気柱を氷の中に残しながら上方へ移動してゆく。このことから逆に氷の中に点々と連なる気泡の列を発見したら、その先端には大抵の場合、気泡を発生する核となった粒子を見出すに違いない。

第10図に氷が成長する際、凍結面と共に移動しつつ気泡を発生している粒子を模式的に描いた。粒子下面と氷の面とで挟まれた水膜に空気の過飽和が達成されると、1のように気泡が発生し成長を続ける。気泡の発生と成長のために気泡の周りの過飽和が解消されると、気泡は成長をやめて氷の中に包みこまれる。しばらく凍結が続いて、また過飽和になると、再び気泡が発生して成長する(3)。これらが、同じ条件で周期的に繰り返されると、同じ大きさの気泡が点々と一列に並ぶことになる。第9図の2に示したように、気泡の列は、ある列は同じ大きさの球に近い気泡の列となったり、ある列は断続した細長い気柱の列となったりする。これらは、おそらく気泡の周りの空気の過飽和度、空気分子の拡散の様子、粒子の表面にある核の性質などによって決るであろう。

ともかく、この実験によって、天然氷、市販氷の中に気泡が点々と一列に並ぶ理由が解明されたわけである。なお、氷の中に気泡が規則正しく並ぶ現象には、この他に今一つの原因が考えられるので、次にそのことについて調べてみよう。

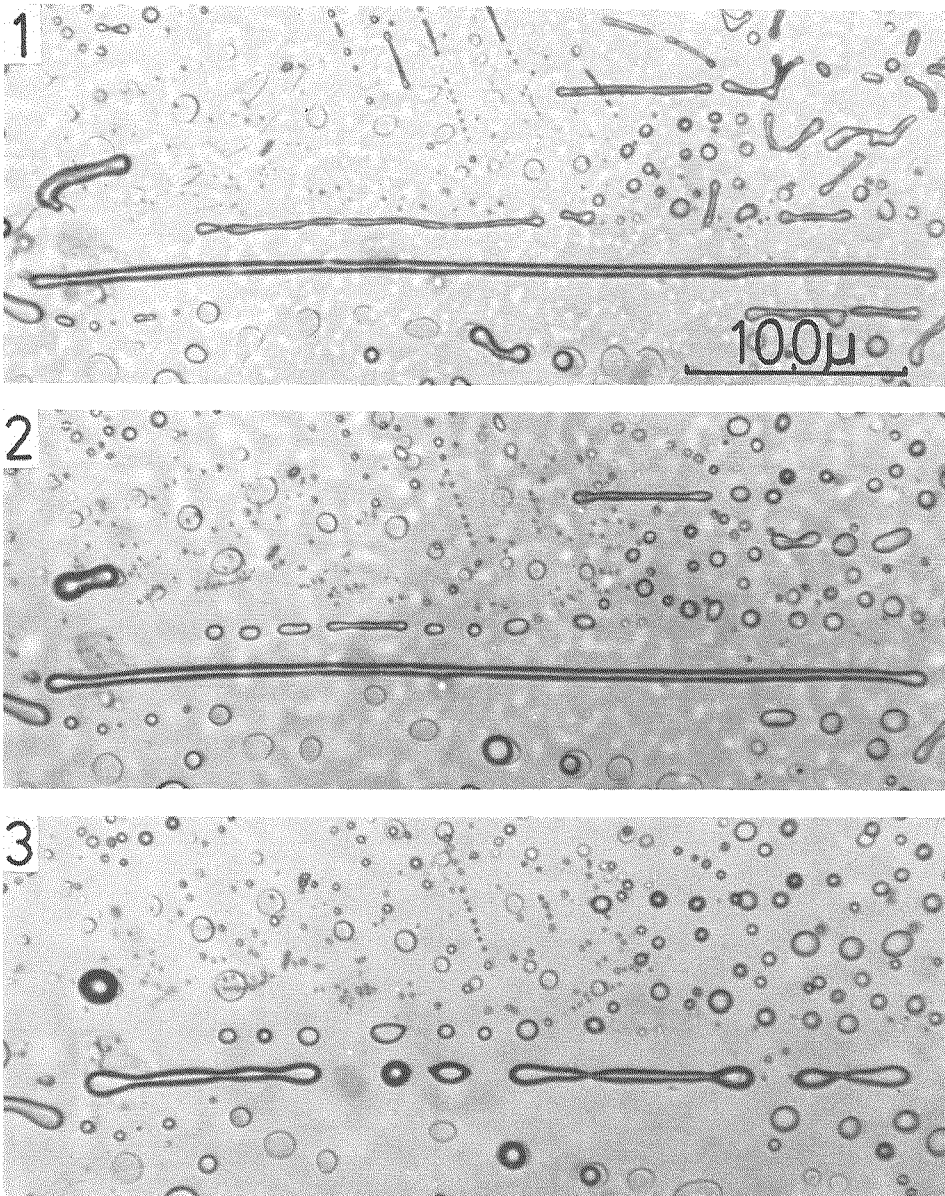
VI. 氷の中の気泡の変態

細長い気柱を含む氷を切り出し、それを融点近くに長時間放置しておくと、やがて気柱は分裂して幾つかの気泡からなる列に変ることがある。気柱の直径は、既に述べたように成長の際の種々の条件の変化で正確には一定でなく、多かれ少なかれ太い部分と細い部分とが生じている。こういう気柱が分裂する時には、そのくびれた細い部分がますます細くなり、遂には両側



第10図 凍結面による粒子の移動と、粒子の下面に発生した気泡の、氷による捕捉とを示す模式図

の氷が接触して細かな気泡に分裂してしまう。第 11 図の 1 は、 -10°C のケロシンに浸された氷の中の気泡、及び気柱である。中央を走る直径約 5μ の気柱は、3 時間後写真 2 に見られるように、より短い気柱に分裂し、更に 17 時間経った写真 3 の段階では全て球形に近い気泡に変形した。また、氷の中で消滅してしまった気泡もある。このような分裂や変形は、直径 10μ 程の細い気柱においてしばしば観測された。しかし、直径が約 0.5 mm 以上の気柱の場合は、



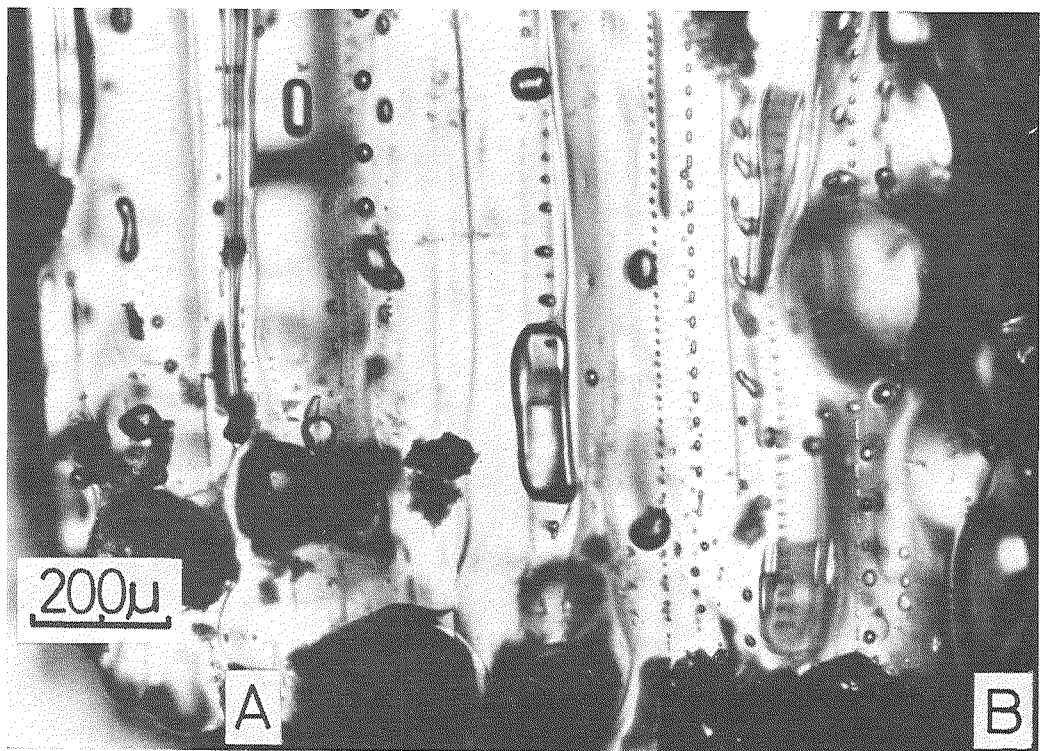
第 11 図 氷の中の気泡の変態。1 は -10°C のケロシンに浸された氷の中の気泡、2 と 3 は、それぞれ 1 より 3 時間、及び 20 時間経った後の気泡の写真である

-5°Cの恒温槽に1ヵ月間放置しても分裂の起らないことがある。このことは、分裂、変形を起させる力の主な源が表面張力であることを考えれば、容易に理解される。それにしても、数時間ないし数十時間程度で気柱が分裂する現象を、吉田⁸⁾の理論に従って、気泡表面の曲率の差によって生じた飽和水蒸気圧の違いによる昇華過程として説明するのは無理なように思われる。吉田の計算例によると、直径100 μ の雪の結晶の枝の一部が5 μ だけくびれていたとすると、そのくびれが曲率の差による昇華変形で2倍の10 μ に成長するには6年かかる。気柱のくびれ、分裂の現象は、雪の結晶の枝のくびれ、分裂の現象の丁度逆であり、そこで行なわれている物理は同じ筈である。

気柱のくびれた場所への質量の輸送が、水蒸気の昇華——凝結という過程によって行なわれるか、または氷の結晶格子に空孔 (vacancy) の存在とその拡散を仮定することによって行なわれる氷の実質部の輸送によって達成されるか、その正しい理解は将来の研究に待たなければならない。

VII. 霜柱の中の気泡

天然に存在する氷の中には種々の形をした気泡が含まれているが、それらの形や分布の仕方はその氷の生成過程の種類で大体決るであろう。氷河の氷の中に含まれている気泡は、積雪



第12図 天然の霜柱の断面。A-Bは、霜柱と土壌との接触面を示す

の中の空気で満たされていた空隙が、長時間にわたる圧密によって、氷の中に機械的に包含されたものであるから、非常に不規則な分布や形をとる。ところが、水が凍って出来た氷の中の気泡は、既に実験で示したごとく楕円形、または円柱状であり、凍結方向に並んでいてその分布の仕方に規則性が見出される。

第 12 図は北海道大雪山国立公園高原温泉において、昭和 40 年 4 月に採集した霜柱の結晶の断面を示す写真である。A-B が霜柱を発生せしめた土の表面であり、この霜柱は土の表面から約 3 cm 空中に伸び出していた。すなわち、A-B に垂直上向きの方が霜柱の成長方向である。霜柱は、地中の水が毛管現象で輸送され地表面近くの凍結層に達した時、急に結晶化が起って空中に伸び出したものと考えられている。いま、A-B から下には水の層があったとすると、A-B 面にある土の粒子が水と氷との界面に並んでいたことになる。この写真を、我々の実験結果をもとにして解釈すると、氷が融液の中でその凍結面前面に土の粒子を押し出しながら、上から下に向って前進してゆく場合と相似な現象であると考えることが出来る。そうすると、氷の中に点々と包含されている気泡の列は、土の粒子が核になって界面で発生した気泡が捕捉されたものであろう。ところが、実際の場合は全く逆で、界面 A-B は固定されていて動かない。従って、氷は上に向って伸び出してゆくのである。重要なのは、地中を輸送されて来た水が界面 A-B で凍結し、ここで、水に溶存していた空気が土の粒子の核作用によって気泡となり、霜柱の氷の中に捕捉されたと考え得る点である。霜柱という言葉は、その生成機構に昇華過程の介在を連想させるが実は霜柱は水の凍結という過程によって成長してゆくのであろう。

なお、水蒸気の昇華過程で出来た雪や霜の結晶の中にも気泡が存在する。このことについては、別に報告した⁷⁾。

VIII. 考 察

固体粒子と水氷界面との相互作用を、気泡の発生を中心として観察するため、容器に入れた水を下から凍らせた。凍結が進行しつつある時、界面をガラス棒で傷付けるとその条痕に沿ってのみ気泡が発生した。また、カーボランダムのような固体粒子を成長しつつある界面に置くと、粒子が酸、アルコール、または煮沸などの手段で処理されていない限り必ず気泡を発生するのを見た。これらの実験結果から、凍結面前面には必ず溶存空気の過飽和が存在しており、いわゆる heterogeneous nucleation で気泡の生じることがわかった。多分、固体粒子の表面の割目に吸着している空気分子が核作用に寄与するのであろう。

天然の湖や池で氷が成長する時は、氷は水面から下に向って進行する。この時は、氷の下面にかなり大きな過飽和が発生し、核なしの、いわゆる homogeneous nucleation の可能性が生ずるわけであるが、天然の湖や池の水には必ず気泡の核となる微細な固体粒子が含まれていると考えられるから、天然に homogeneous nucleation で気泡が発生することは、まずないであろう。我々の実験でも、容器の底の水温を +4°C に保って上から凍結を起させ、かつ凍結の進行によって水に圧力のかからないように注意して、凍結面における気泡の発生を観察してみた。この場合、界面に発生した気泡が氷に包含されてゆく過程には、これまでの実験と比べてなん

ら本質的な相異は見られなかった。

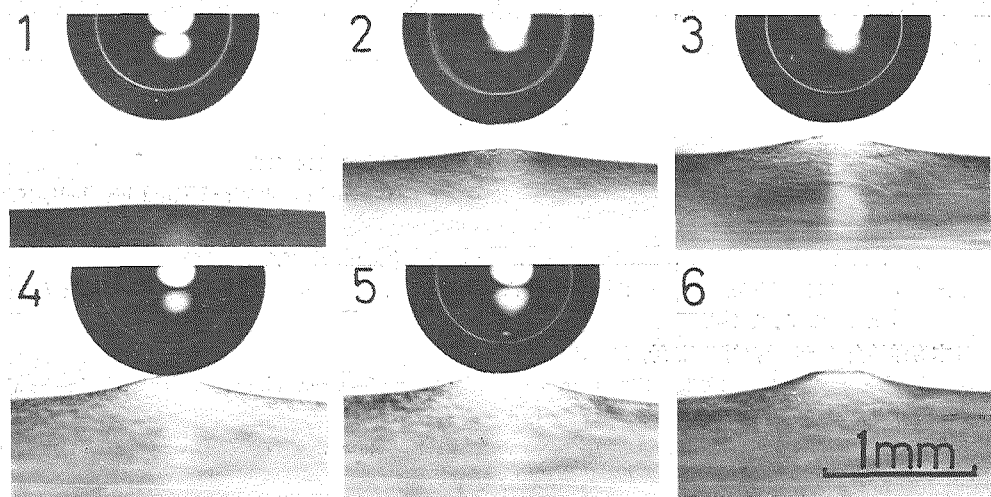
水氷界面における気泡の発生が heterogeneous nucleation であることは、J. W. Westwater¹⁰⁾ の実験結果からも類推することが出来る。すなわち、彼は、+25°C、2~4 気圧で炭酸ガスを飽和値まで溶解した水を急に 1 気圧に戻した。そうすると、水中には炭酸ガスの過飽和が一樣に達成されるであろう。この時、気泡は容器の壁のみに発生したのである。また、R. B. Dean¹¹⁾ は沸騰中の水に種々の固体粒子を入れて、それらの気泡の核としての能力を調べた。彼は、どんな粒子でも適当な処理さえすれば気泡を発生しなくなるという実験結果から、気泡の発生は固体粒子の表面の隙間に入りこんでいる微量の気体によるのであらうと想像した。初めから粒子の表面の適当な場所に微量の空気が吸着しているとすると、それが気泡発生 of 有利な核になるということは容易に考えられることである。

凍結面前面に発生した気泡は容易に氷に捕捉され、固体粒子は氷に包まれることなく界面にのったまま移動することが観測されたが、なぜ気泡は捕捉され、固体粒子は捕捉されないかは興味ある問題である。固体粒子が凍結面に押されて移動する現象を、A. E. Corte⁴⁾ や П. А. Шумский¹²⁾ は、粒子と凍結面との間には常に薄い水の膜が存在し、お互いが直接、接触するのを妨げているためであらうと想像した。しかし、これは単に、粒子と凍結面との間でも常に氷が成長しているということを言い換えたに過ぎない。水と氷と固体粒子の三つが同時に存在する時の界面における相互作用は非常に複雑な現象であり、凍上の機構にも関連する問題なので、古くから、K. Å. Jackson と B. Chalmers¹³⁾、その他の人々によってしばしば論ぜられてきた。氷がその上にのっている固体粒子を押しながら一定速度で進むためには、固体粒子と氷との接触面での氷の成長に見合うだけの水が定常的に接触部に輸送されていなければならない。もしも、粒子と氷との接触面にこのような質量の輸送があるとすると、それを押し進める力は接触部に挟まれた水の化学ポテンシャルが十分離れた場所のそれに比べて低くなっているために生じるとするのが、きわめて自然な考え方である。接触部に挟まれた水の化学ポテンシャルに寄与する大きな因子は、接触部での界面張力であり、粒子と氷との間隔であらう。なお、この他電磁気的な力、不純物の存在、あるいはある種の遠達力 (long range force) などが考えられるが、現在のところこれら界面現象に対する完全な理解は得られていない*。

粒子直下での氷の成長とこれに見合う水の補給との平衡が破れた時、粒子は氷に包含され始める。界面にある固体粒子が氷に捕捉されない理由は、上に述べたように接触面に水の膜が存在し、粒子と氷とを分離しているからだと思われされる。しかし、実験によると粒子と氷との界面で発生した気泡は必ず氷に捕捉される。この事実を説明するためには、界面で発生した気泡と氷との接触部には水の膜が存在しないと考えるを得ない。気泡は表面張力によって、しっかりと氷に付着していると想像される。この関係は、既に第 (7) 式で述べた。すなわち、気泡に働く浮力が氷の面に対する付着力に打ち勝たない限り、気泡は浮上することが出来ない。

* これらについては、参考文献 7)、あるいは、Б. В. Дерягин 編集の Исследования в Области Поверхностных Сил (1961 Академии Наук СССР, 英語訳 Research in Surface Forces, 1963 Consultant Bureau Enterprises, Inc.) に詳しい説明がある。

「それでは、気泡と氷との接触面にはいかなる場合でも、水の膜は存在し得ないか」というと必ずしもそうではない。このことを、次に簡単な実験で示そう。成長しつつある水氷界面のすぐ上に約1 mmの距離を隔てて、直径約1.2 mmの気泡を浮上しないように適当な板で抑えて水の中に固定する。第13図の1はそれから11分経ち、気泡と界面とが0.6 mmまで接近した時の写真である。板にはパラフィンが塗ってあるので板と気泡は直接、接触していないし付着もしていない。従って、板を傾けると、気泡はすぐ浮き上がってしまう。凍結が進んで氷の面が気泡に近づいてくると、気泡直下の氷の面が2のようにふくれ上り、ついには4のように気泡に接触する。このふくれ上りは、気泡が熱の不良導体であるため気泡直下が他の場所に比べて特に冷えたとして理解される。また、界面に押し出された空気は界面近くの水の氷点を降下させるであろうが、気泡に接近した部分の界面における空気濃度は他の部分より低く、従って氷点降下も他の場所より少ないであろう。このことも、この気泡直下の氷の面のふくれ上に寄与していると想像される。5は、この接触が更に進展した時の状態である。このあと、これまで気泡の浮上を抑えていた板を静かに傾けると、気泡は6に示すように容易に氷の面を離れて浮上したのである。すなわち、このように凍結が進行しつつある氷の面が気泡と接触した時は、両者の接触面に水の膜が介在していたのである。もしも、水の膜を挟むことなくこの直径1.2 mmの気泡が直接氷と接触していたとし、 θ を 60° として第(7)式を用いると、この気泡を浮力に逆らって氷に付着させておくための接触部の直径 $2x$ は、0.04 mmで十分である。ところが、実際の接触部の直径は約0.4 mmもあるのに気泡は浮上した。このことから考えても、気泡と氷との接触面には水の膜があって、気泡は氷に完全に付着していなかったのである。しかし、この実験の場合、気泡と氷との接触をもっと長時間保っておくと、気泡は最早浮上しな



第13図 水中に固定された気泡と凍結面との相互作用。氷の面が接近すると、気泡直下の凍結面が盛り上る。6は5の直後、抑えの板を傾けたため気泡が浮上した写真である。
時刻 1. 0分 2. 9分 3. 11分 4. 21分 5. 22分

くなる。おそらく、気泡と氷との接触面に挟まれていた水が凍結して、気泡が完全に氷に捕捉されるからであろう。この実験は、成長しつつある氷の表面、特にその表面に存在すると考えられる薄い過冷却層の性質について重要な示唆を与えるであろう。

IX. 結 論

氷が成長しつつある時、氷水界面には溶存空気の過飽和が存在する。この過飽和の存在は界面をガラス棒で刺激した時その条痕に沿ってのみ、気泡が発生するということによって証明される。

また気泡の発生は、界面に存在する固体粒子による heterogeneous nucleation であることが結論される。固体粒子は、その表面を酸、アルコール、煮沸などの操作で処理すると、気泡の核としての性質を失う。有機液体、または水銀のような表面の滑らかな粒子は、気泡を発生しない。

界面に発生した気泡は氷に捕捉されるが、固体粒子は凍結速度があまり大きくない限り氷に包含されず、気泡の列、または気柱を氷の中に残しながら界面と共に移動する。

氷に包含される気泡が独立した気泡の列になるか、細長い気柱になるかは気泡への空気の補給と凍結面の移動速度によって決る。

気柱の直径が小さく細長い時は、長時間の焼鈍によって気泡の列に分裂したり消滅したりする。

この研究に関して終始多くの有益な助言を給った北海道大学低温科学研究所教授黒岩大助博士に心から感謝の意を表する。また、実験結果の討論に加って下さった北海道大学低温科学研究所の諸氏に深く感謝する。

文 献

- 1) Chalmers, B. 1959 How water freezes. *Sci. Am.*, **200**, No. 2, 114-122.
- 2) Ragel, R. H., Blair, R. G. and Persson, L. E. 1964 Ice core studies of Ward Hunt ice shelf, 1960. *J. Glaciology*, **5**, 39-59.
- 3) Carte, A. E. 1961 Air bubbles in ice. *Proc. Phys. Soc. (London)*, **77**, 757-768.
- 4) Corte, A. E. 1963 Vertical migration of particles in front of a moving freezing plane. *CRREL Res. Rep.*, **105**, 1-8.
- 5) 日本海洋学会 1955 海洋観測指針, 148-156.
- 6) Scholander, P. F. et al. 1953 Studies on the physiology of frozen plants and animals in Arctic. *J. Cell. Comp. Physiol.*, **42**, Suppl. 1, 40 pp.
- 7) Uhlmann, D. R., Chalmers, B. and Jackson, K. A. 1964 Interaction between particles and a solid-liquid interface. *J. Appl. Phys.*, **35**, 2986-2993.
- 8) 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.
- 9) 前野紀一・黒岩大助 1966 雪の結晶の中の気泡. 低温科学, 物理篇, **24**, 81-89.
- 10) Westwater, J. W. 1964 Measurement of bubble growth during mass transfer. In *Cavitation in Real Liquids* (R. Davies, ed.), Elsevier Pub. Comp., 34-54.
- 11) Dean, R. B. 1944 The formation of air bubbles. *J. Appl. Phys.*, **15**, 446-451.

- 12) Шумский, П. А. 1955 Основы Структурного Ледоведения. Издательство Академии Наук СССР, 177 pp.
- 13) Jackson, K. A. and Chalmers, B. 1957 Study of ice formation in solids. *CRREL Tech. Rep.* **65**, 1-25.

Summary

The formation of air bubbles at an ice-water interface was observed carefully with a microscope. When an ice crystal grows in water, high supersaturations of dissolved air molecules are created at the developing ice-water interface. Air bubbles were nucleated along a scratch made by a fine glass rod on the ice surface (Fig. 6), and also on surfaces of foreign solid particles placed on the ice-water interface.

The nucleation abilities were investigated using various substances such as carborundum particles, glass or metallic beads, and droplets of mercury and water-insoluble organic liquids. The following results were obtained: while air bubbles were formed on contaminated solid surfaces (Fig. 7-1, 3 and 5), no air bubbles were produced on clean ones (Fig. 7-2, 4 and 6), on the smooth surfaces of organic liquids (Fig. 8-1 and 2) or on mercury (Fig. 8-3).

The shape of an air bubble trapped in ice is determined by rates of freezing and modes of diffusion of air molecules along the ice-water interface. If air molecules are diffused sufficiently to a developing air bubble, it takes a columnar shape, but when the diffusion is poor it develops into an egg-shape (Fig. 3). After the above formations the following metamorphoses occur. The egg-shaped air bubbles enclosed in ice turn into spheres by the action of surface tension, and long columnar air bubbles split into several spheres while some of the smaller spheres disappear after a long annealing near the melting point of ice (Fig. 11).

When an air bubble formed between a carborundum particle and a developing ice surface, it was immediately captured by the ice surface. The carborundum particle, however, migrated upward with the advancing ice-water interface (Fig. 9 and 10). The interactions between the ice-water interface and an air bubble or a solid particle were discussed, and the periodic distributions of air bubbles in natural ice crystals were clearly explained by the results of the present work.