



Title	氷の内部融解と表面融解の観察
Author(s)	前野, 紀一; MAENO, Norikazu
Citation	低温科学. 物理篇, 28, 23-31
Issue Date	1971-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18135
Type	departmental bulletin paper
File Information	28_p23-31.pdf



氷の内部融解と表面融解の観察*

前野 紀 一
(低温科学研究所)
(昭和45年8月受理)

I. ま え が き

気温があまり低くない時、透明な氷塊の一片を太陽光にかざすと、氷塊の表面と結晶粒界は、熱エネルギーを吸収して融け始める。しばらくすると、結晶粒の内部にも沢山の小さな融解像が点々と現われる。この内部融解は、主に結晶底面に沿って起り**、その形は、六花の雪の結晶に似ていて、一般には、「ティンダル像」あるいは「負の結晶」と呼ばれている。

氷の内部融解像の研究は、1885年の Tyndall による最初の観察以来多くの報告にまとめられているが^{1)~11)}、このような内部融解が氷の結晶の中のどのような場所に起るのかという発生源に関する研究は少ない。Käss と Magun⁶⁾ は、ティンダル像が発生する時、氷塊が過熱 (Superheating) の状態にあるということを見出した。また、Kaiser 達^{7), 8)} は、このような熱力学的過熱の状態が、氷に 50~100 気圧ほどの外圧をかけ、融点を降下させることによって実現されることを示した。したがって、ティンダル像の発生の問題は、過熱した氷における融解の核生成 (Nucleation) の問題と考えることができる。

この研究は、ティンダル像の融解核として作用しているのは何かを調べる目的で始められた。この論文には、内部融解の核に関して行なった実験結果を前半に述べ、後半では、氷の表面融解過程で観測された特異な現象について報告する。融解の実験は、全て -5°C の低温室で行ない、ティンダル像と表面融解の顕微鏡観察には、ジルコン・ランプを点光源とした影写真法、および干渉位相差法を使用した。また、実験に使用した氷試料の大きさは、 $3 \times 3 \times 1 \text{ cm}^3$ である。

II. 氷の内部融解核に関する実験

多結晶の氷塊に内部融解が起る時、ある結晶粒には沢山のティンダル像が生じるが、その隣の結晶粒には全くティンダル像が現われないことがある。このことは、核生成の理論にしたがうと、その結晶粒には内部融解をひき起す核が存在しなかったことを示す。この核が一体どんなものであるかは、古くから論議されているが、実験的確かめは少ない²⁾。核があると、そこでは熱線が吸収されて局所的に温度が上昇し内部融解が始まる。したがって、氷の中に含まれている塵や気泡がティンダル像の核として作用するのであろうと考えられてきた。実際、

* 北海道大学低温科学研究所業績 第1099号

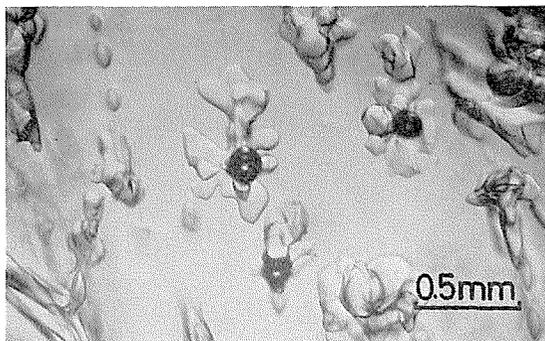
** 最近、樋口¹⁾は、このような内部融解が必ずしも底面に沿って起るとは限らず、柱面に沿っても起りうることを報告している。

氷に光をあてて内部融解を起してみると、塵のような固体包含物や気泡などから内部融解の起ることが観察される。しかし、このような巨視的な包含物から生ずる融解像は、規則的な六花の形にはならない。第1図は、気泡を中心として成長しつつある融解像、第2図は、結晶粒界から発生した融解像を示す。写真に見られるように、融解は底面に沿って起っているが、対称的な六花に成長していない。この主な理由は、融解が始まった時、融解像の大きさが大きいためまわりの熱的条件が一様でなくなって融解速度に差を生じること、融解の拡がる底面が一層だけでなくと考えると考えられる。したがって、氷の内部で雪の結晶に似た六花の規則正しいティンダル像を生ずる核は、顕微鏡でも検出できないほど小さいものであろうと想像される。

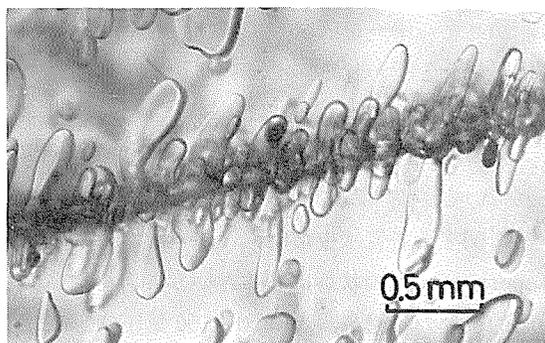
次に、ティンダル像発生の原因となりうる不純物や夾雑物をできるだけ取り

除いた氷の作製を試みた。水の精製は、まずイオン交換樹脂を通すことによって行ない、次に、少量の過マンガン酸カリウムと過酸化ナトリウムを加え蒸留を三回繰り返すことによって、可溶性の不純物を除去した。水に含まれている固体粒子は、ミリポアー・フィルターによって取り除いた。使用したフィルターは、AA型(孔径 $0.80 \pm 0.05 \mu$)およびVC型(孔径 $0.100 \pm 0.008 \mu$)である。以上の操作で精製した水を清浄なガラス容器に入れ、 $0.1 \mu/s$ 以下の速さで下からゆっくり凍らせた。このようにして作った透明な氷塊を適当な大きさに切り、熱線をあててみると、氷塊の内部には、精製しないで作った氷の場合と同じように内部融解が起り、対称的な六本の枝を持つティンダル像が成長した。この実験から解ることは、規則的な六花のティンダル像を生じさせる内部融解は、水溶性の不純物を必ずしも必要としない、また、大きさが 0.1μ 以下の微粒子が核になる可能性があるということである。

ティンダル像に興味を持っていた Thomson 兄弟は、結晶の内部になんらかの原因で応力の集中している点があり、そこが内部融解の源になると考えていた²⁾。Krüger は、内部融解を起した氷を再凍結し熱線をあてた時、前にティンダル像が発生した場所付近に再びティンダル像が現われるという観察から、内部の結晶欠陥が内部融解の核として作用するのであると結論した⁶⁾。中谷の実験⁴⁾によると、ティンダル像が再凍結した場所には極めて大きな内部歪みが蓄積される。したがって、再び内部融解が生ずる時には、そのような不安定な所からティンダ



第1図 氷に含まれている気泡から発生した内部融解像



第2図 氷の内部の結晶粒界から発生した内部融解像

ル像が発生すると考えられる。しかし、上の方法で精製した氷に機械的な曲げ変形を与えた氷塊と、同じ氷を -2°C の恒温槽で約1カ月焼鈍した氷塊に生ずるティンダル像の数を比較したところ、明確な差は認められなかった。変形を受けた直後の氷と、長時間焼鈍した氷に含まれる格子欠陥の数の差は、主に変形によって導入された転位であると考えられる。しかし、この実験から、転位欠陥が内部融解の核として作用するとは考えられない。

以上の実験結果を考え合わせてみると、氷の内部融解核として最も有力なものの一つとして、水の中の溶存気体が凍結の進行とともに固・液界面に蓄積されて気泡を生じ、その結果、氷に包含された極めて小さな気泡の可能性がでてくる。なぜなら、上の精製過程において水の中に異物が入りこむ可能性はほとんどなかった。しかし、溶存空気およびその他の気体は、凍結の前に水を30分間煮沸したにもかかわらず、完全に除去するのは困難であったからである。第1図に示したように、巨視的な気泡からも内部融解は発生するが、形は不規則になる、しかし、顕微鏡でも検出できないほどの微小な気泡ならば、対称的六花のティンダル像を作る核として作用するかも知れない。

このような微小な気泡が、実際に氷の中に存在しているかどうかを実験的に調べることは難しい。しかし、著者達の実験¹²⁾によれば、光学的に完全に近く、しかも、巨視的な気泡を全く含まない1立方センチメートル程の単結晶氷をケロシンの中で融解すると、大抵の場合、1μ程の大きさの気泡が現われる。また、氷河から採集した透明な単結晶氷にも、かなりの量の気体が含まれていることが化学分析の結果知られている¹³⁾。これらの事実から、氷の内部には、顕微鏡では発見しにくいような微小な気泡の存在する可能性がある。気泡は、文字通り気体の包含物であって液滴ではない。しかし、熱線が照射されると、気泡界面では熱が吸収され液膜が生ずると考えられる。対称的六花のティンダル像を作るための気泡の大きさについては、更に詳しい研究が必要である。

液体が容易に過冷却するように、固体においても過熱が起りうるという予測は、Frenkel¹⁴⁾ や Turnbull¹⁵⁾ によってなされたが、実際、曹長石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ あるいは $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) やクリストバル石 (SiO_2) のように融液が粘稠な場合は、数百度の過熱が起る¹⁶⁾。氷における内部融解が過熱によって起ることは、Käss と Magun⁶⁾ によって示された。彼等の計算を信用すると、一個のティンダル像が結晶内部に現われるまでに、氷は少なくとも 0.3°C 過熱されていることになる。いま、この計算が正しいものと仮定し、また、過熱した氷の内部に液状の内部融解核が、均一核生成過程で発生すると考えると、核の大きさ (r) は、次の式で計算できる。

$$r = \frac{2\pi\sigma T}{L\Delta T}$$

ここで、 σ は、水と氷の間の界面自由エネルギー、 T は、熱力学的融解温度、 L は、融解の潜熱、そして、 ΔT は過熱の度合である。 $\sigma = 28 \text{ erg/cm}^2$ ¹⁷⁾、 $\Delta T = 0.3^{\circ}\text{K}$ として上の式を計算すると、 $r = 0.166 \mu$ を得る。すなわち、半径が、少なくともこの大きさの液滴が氷の中にあれば内部融解核になりうるわけである。したがって、精製過程において孔径 0.1μ のミリポアー・フィルターを通過した微粒子が氷の中に包含されていたとしても、この大きさでは核として働

らかない。熱線を吸収して粒子のまわりの氷が少し融け、 $r=0.166\mu$ 以上の液滴になって初めて核として作用しうるのである。

これまでは、熱輻射エネルギーは氷塊全体に一樣に吸収され、核の発生した所に内部融解が起ると考えた。しかし、結晶内部のある点で輻射エネルギーが特徴的に吸収される可能性もある。この点を明らかにする目的で、内部融解を生じさせる照射光の波長特性を調べる実験を行った。光源には、375 W の赤外線電球を用い、色ガラス・フィルターと銀干渉フィルターを組み合わせることによって、特定の波長の光線を選び出した。実験の主な結果は、まとめて第1表に示してある。第3図はフィルターの透過曲線である。この結果を見ると、ティンダル像が生ず

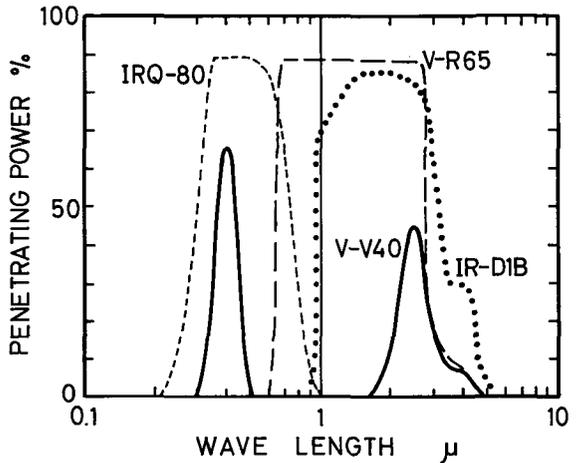
る時、光線には必ず波長が $1\sim 2\mu$ の成分が含まれていることがわかる。すなわち、V-V 40あるいはIRQ-80のフィルターを通った光のように、 $1\sim 2\mu$ の波長域を含まない光をいくら長時間氷塊に照射しても、氷塊の表面や結晶粒界はどんどん融けるが、内部には決してティンダル像が現われない。また、波長が 2.5μ 付近の熱線(フィルターV-V 40とIR-D1Bを重ねた時)を長時間氷塊にあてても、内部融解は起らない。ところが、二枚のフィルターのうちV-V 40を取り除いてIR-D1Bだけにすると、結晶内部にはすぐ沢山のティンダル像が現われるのである。この実験からだけでは、内部融解の波長特性の全てを知ることはできないが、内部融解の波長特性と結晶の内部構造との間には密接な関連の存在することが予想される。

III. 氷の表面融解過程で観察された特異な現象

前章の内部融解の実験で、氷塊の内部に生じたティンダル像を顕微鏡で観察する時、融解しつつある氷の表面には薄いガラスを置くことが必要であった。なぜなら、結晶が熱線を受けて内部にティンダル像が生ずる時、その表面には、必ず顕著な凹凸が現われたからである。第4図は、そのような凹凸の一例である。この一連の写真は、アラスカのメンデンホール氷河から採集した単結晶氷を、375 W の赤外線電球で照射した時、融解の進行とともに、氷の表面に点状あるいは線状の突起が現われる過程を示している。突起は、あたかも氷の中に融けにくい部分が柱状に含まれていたかのように、部分的に融け残って生ずる。このような凹凸は、融

第1表 ティンダル像の発生と波長との関係

使ったフィルター	透過光の波長	ティンダル像が、生じた(O), 生じなかった(X)
IRQ-80	$0.3\sim 0.8\mu$	X
VR-65	$0.65\sim 3.0\mu$	O
IR-D1B	$0.9\sim 4.0\mu$	O
V-V 40	0.4μ と 2.5μ	X
IR-D1BとV-V 40	2.5μ	X

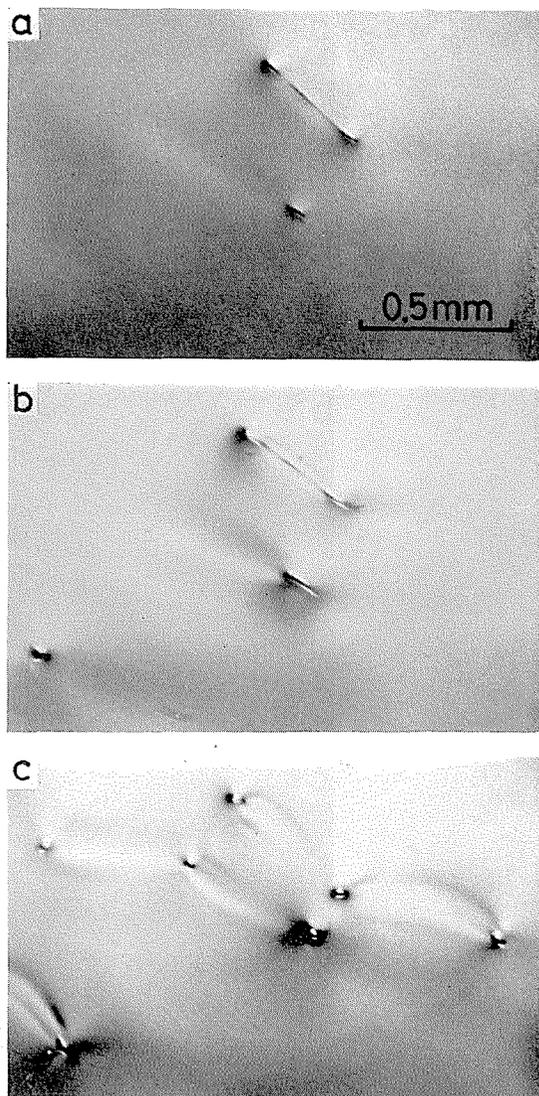


第3図 フィルターの透過度の波長特性

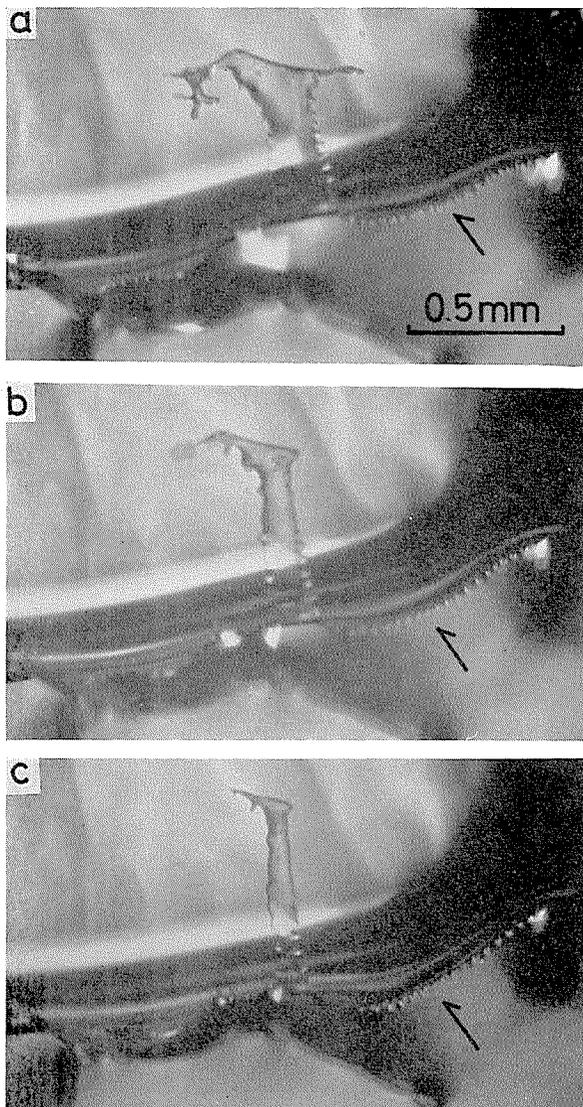
解が進むと氷の全面を覆ってしまう。時には、第5図の写真に示すような奇妙な融解過程も観察された。これも、第4図に示したのと同じ結晶の表面であるが、この場合、突起は写真の中央部のような帯状の形をして、他の部分より遅れて融けるのである。写真に矢印で示した小さな突起は、しばしば現われたもので、権平¹⁸⁾がザラメ雪の融解過程で観測した現象に似ている。

第6図は、上と同じように、メンデンホール氷河の単結晶で観測した表面融解の写真である。この時、赤外線電球と氷試料との間には、V-V 40 フィルターが置いてあるので、照射光の中には、 0.4μ 付近と 2.5μ 付近の波長のみが含まれている。この写真は、照射を1時間ほど続けてから撮ったものであるが、氷の内部融解は起っていない。しかし、長時間の照射のために、表面には凹凸が現われている。a 図と、その側面を示す b 図を見て明らかなごとく、氷の表面には、四角形の凹みが生じ、その中心には、頭が球形の突起が融け残っている。この試料の表面は、b 図に示した c 軸の方向から予想されるように、柱面に近い。したがって、表面にできた四角形の融解像は蒸発による熱腐蝕孔¹⁹⁾と同じようにして形成されたものと考えることができる。

熱線吸収による表面融解において、部分的な融け遅れによる突起が観測されるのは、一般に、内部にティンダル像の発生する氷塊においてだけである。熱線をいくら受けても、内部にティンダル像の発生しない氷塊の表面はいつまでも滑面のまま融解を続ける。したがって、表面に現われた突起と内部のティンダル像との間には、なんらかの関係のあることが予想される。事実、表面に現われた凹凸のうちの幾つかは、内部に発生したティンダル像が成長とともに表面に達した露頭であることが確かめられた。しかしながら、他の多くの突起がどんな原因で生ずるのか、あるいは、他の部分とは異なる物理化学的性質を持っているのか、今のところ明らかでない。



第4図 氷塊が熱線を吸収して融解する時、氷塊の表面に現われた突起の形成過程。a, b, c の時間々隔は、おおよそ10秒ほどで、375 W の赤外線電球は、試料から約20 cm の所に置いてある

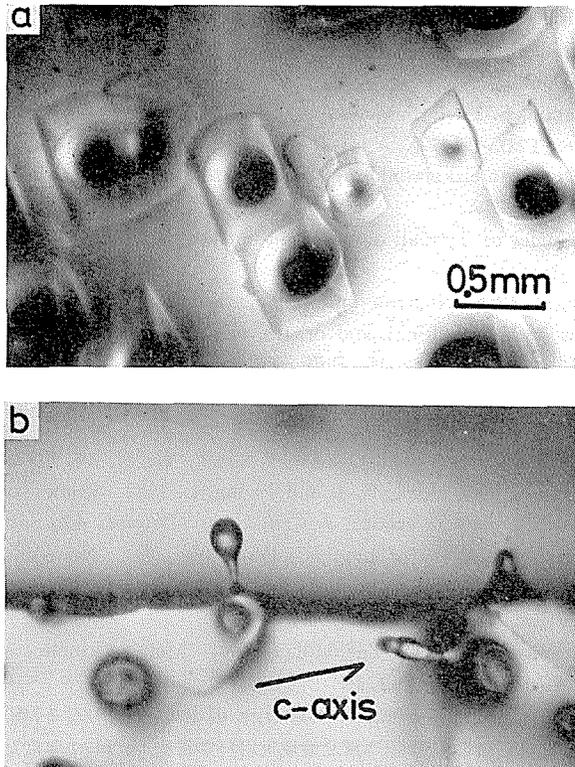


第5図 第4図と同じ氷の表面に観察された帯状突起の特異な融解過程。この三枚の写真の時間々隔は、約5秒である

IV. あとがき

内部融解の核に関する実験で、底面内に対称的六花の形に成長するティンダル像の発生源となる核の大きさには、限界の大きさがあることが解った。大きな包含物から発生する内部融解像は、不規則な形になる。水溶性の不純物を含まない純氷でも、ティンダル像は発生しうる。また、内部融解の発生には、波長 $1\sim 2\mu$ の熱線が重要な役割をしていることが確かめられた。

氷塊が熱線を吸収して融解する時、表面は平らな滑面のまま融解するのではない。表面はその結晶学的方位に対応した熱腐蝕孔や、柱状あるいは帯状の特異な突起を残しながら融解す



第6図 単結晶氷の、ほとんど柱面に近い表面に現われた四角形の融解孔と突起。
b 図は、試料の側面である。ただし、a 図と完全に同じ場所の写真ではない。矢印は、結晶の c -軸を示す

るのである。

この研究の大半は、低温科学研究所で行なわれたが、一部は、カナダの McGill 大学物理学教室で行なわれた。実験の準備に関してお世話になった Maurice Chateaubert 氏に感謝します。

実験結果の考察に際して助言をして下さった、本研究所の諸氏、ならびにカナダ NRC の Lorne W. Gold 氏と Rene Ramsaier 氏に深く感謝します。また、原稿を校閲して下さいました黒岩大助教授、小島賢治教授、小林禎作助教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Higuchi, K. 1961 Tyndall figures formed in crystallographic plane perpendicular to basal plane of ice crystals. *Nature*, **202**, 485-487.
- 2) Dorsey, N. E. 1940 Properties of Ordinary Water-Substances. Reinhold Publishing Corp., New York, 404-407.
- 3) Krüger, G. J. und Magun, S. 1955 Negative Schneekristalle. *Photographie und Forschung*, **8**, 3-8.
- 4) Nakaya, U. 1956 Properties of single crystals of ice, revealed by internal melting. *SIPRE Res. Rept.*, **13**, 1-80.

- 5) Bäss, R. und Magun, S. 1956 Eiskristalle. *Naturwissenschaften*, **43**, 213-217.
- 6) Käss, M. und Magun, S. 1961 Zur Überhitzung am Phasenübergang fest-flüssig. *Z. Kristallographie*, **116**, 354-370.
- 7) Kaiser, G. und Magun, S. 1964 Schmelzvorgänge in Eiskristallen unter erhöhtem Druck. *Z. Kristallographie*, **120**, 450-465.
- 8) Kaiser, G. 1966 Die Schmelzkeimbildung in Eis unter erhöhtem Druck. *Ber. Bunsengesell. phys. Chem.* **70**, 635-639.
- 9) Maeno, N. 1968 Nuclei of Tyndall figures and surface melting of ice. *Canad. J. Phys.*, **46**, 313-315.
- 10) Müller-Krumbhaar, H. 1965 Neutron and gamma activated nucleation of Tyndall-flowers in ice. *In Physics of Ice* (N. Riehl, and others, ed.), Plenum Press, New York, 132-137.
- 11) Engelhardt, H., Müller-Krumbhaar, H., Bullemer, B., and Riehl, N. 1969 Detection of single collisions of fast neutrons by nucleation of Tyndall flowers in ice. *J. Appl. Phys.*, **40**, 5308-5311.
- 12) 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**, 81-85.
- 13) Scholander, P. F., Flagg, W., Hock, R. J. and Irving, L. 1953 Studies on the physiology of frozen plants and animals in arctic. *J. Cell. Comp. Physiol.*, **42**, Suppl. 1, 40 pp.
- 14) Frenkel, J. 1955 Kinetic Theory of Liquids. Dover Pub. Inc., New York, 426 pp.
- 15) Turnbull, D. 1956 Phase change. *In Solid State Physics* (F. Seitz and D. Turnbull, ed.), **3**, Academic Press Inc., New York. 226-306.
- 16) Ainslie, N. G., Mackenzie, J. D. and Turnbull, D. 1961 Melting kinetics of quartz and cristobalite. *J. Phys. Chem.*, **65**, 1718-1724.
- 17) de Reuck, A. V. S. 1957 The surface free energy of ice. *Nature*, **179**, 119-1120.
- 18) 権平長四郎 1967 ザラメ雪の融解過程. 東北地域災害科学研究 (昭和 41 年度), 13-35.
- 19) 黒岩大助 1962 氷の腐蝕と転位ピットの研究. 金属物理, **8**, 212-219.

Summary

When a block of transparent ice crystal is exposed to heat rays, internal melting occurs at discrete points. The resulting liquid cavities usually show regular-shaped patterns of hexagonal symmetry along the basal plane and are called Tyndall figures. The nature of the nucleus for the formation of Tyndall figures was studied in the present paper.

The nuclei might be different from the macroscopic inclusions in ice such as soot, dust and air bubbles entrapped in the ice inasmuch as the internal melting developed from these inclusions do not show such regular shapes. Figures 1 and 2 show the internal melting formed on air bubbles and a grain boundary, respectively. The regular-shaped Tyndall figures were formed even in pure ice grown from extremely purified water. Water passed through an ion-exchange resin column was distilled triply and filtered using a Millipore filter of 0.1μ pore size. In order to check whether the lattice imperfections such as dislocations act as nuclei to form Tyndall figures, mechanically deformed ice was exposed to heat rays, but a discernible increase of the number of Tyndall figures was not observed suggesting that they did not act as the nuclei. Sub-microscopic inclusions may be considered to be the most probable nuclei for the formation of the regular-shaped Tyndall figures. The critical radius of the nucleus was estimated to be about 0.166μ assuming a superheating in ice and a homogeneous nuclea-

tion process.

The relation between the Tyndall figure formation and the wave length of heat rays was investigated. It was shown that radiation of heat rays with a wave length of $1-2\mu$ was necessary for the occurrence of internal melting in ice.

Alternatively, the mode of surface melting with the heat radiation was observed. The surface of ice did not melt uniformly, but many ripples in the shape of lines (Fig. 4) and sheets (Fig. 5) made an appearance. Smooth melting was observed on a surface of ice in which internal melting did not occur. Prolonged radiation, however, produced etch patterns on the surface as shown in Fig. 6. The trapezoidal pattern appeared on a prismatic plane of an ice crystal and a peculiar ice rod formation was observed at the center of each trapezoid.