HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	曲げにともなう氷の底面ピットの挙動
Author(s)	河村, 俊行; 黒岩, 大助
Citation	低温科學. 物理篇, 28, 63-72
Issue Date	1971-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18138
Type	departmental bulletin paper
File Information	28_p63-72.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Toshiyuki KAWAMURA and Daisuke KUROIWA 1970 Movement and Velocity of Dislocations Producing Non-basal Slips in Ice. *Low Temperature Science, Ser. A, 28.* (With English Summary p. 71)

曲げにともなう氷の底面ピットの挙動*

河村俊行
(北海道大学大学院　理学研究科)
黒岩大助
(低温科学研究所)

(昭和45年8月受理)

I. 緒　　言

一般に結晶の塑性変形は，転位の運動にともなう辷りによっておこる。転位は結晶格子の中の原子単位のくい違いであるから，その存在や挙動を直接観察することはできない。しかし結晶面に適当な腐蝕液をかけると，結晶表面に露頭をもつ転位線にそって，優先的に溶解がおこり，面に特徴的な形の光学顕微鏡で観測可能な腐蝕孔が現われる。腐蝕孔（エッチ・ピット）は転位以外の原因，たとえば包含物，不純物，空孔などによっても作られるが，転位に起因するピットつまり，転位ピットは，次の点で他の原因のピットと区別することができる。すなわち転位ピットでは，その大きさは時間と共に増してゆくが，密度は変わらない。また溶解が転位線にそって結晶内部まで進むため，深く掘れ込んだピラミッド状のピットとなる。転位に力が加わると動くが，転位が移動すれば，溶解はそれ以上深くは進まないので，ピットの底は平らになる。そして転位が移動して止まると，その場所に新らしい転位ピットが作られるということが知られている。Gilman と Johnston[1] が L_iF の結晶について示したこの種の実験は，転位の存在を証明したものとして有名なものの一つである。

氷の転位を腐蝕法で調べようとする試みは多くの人々によってなされてきた[2)~5)]。氷の塑性変形は主に底面辷りによっておこる。したがって底面辷りに寄与する転位は底面上にのっていて，その露頭は柱面にある筈である。しかしこれまでの研究で確実に底面辷りに寄与しているとみられる転位の観測は成功していないようである。最近，黒岩[6)]が走査型電子顕微鏡を使って撮影した柱面上のピットも，底面辷りを起す転位によるという確証は与えられていない。なぜかというと観測されたピットが転位にもとづくピットであるための第1の条件は，応力に対する挙動が観測されなければならないからである。1963年，黒岩，ハミルトン[3)]が化学的腐蝕法で主として底面に現われる六角形のピットについて，これらが転位ピットであるために満すべきいくつかの要請について詳しい実験を行なったが，肝心の応力に対する挙動，とくに転位の移動速度の測定に関しては，他の著者たちと同様成功しなかった。底面に現われる六角形のピットは非底面辷りに寄与する転位によって作られるものと考えることができる。しか

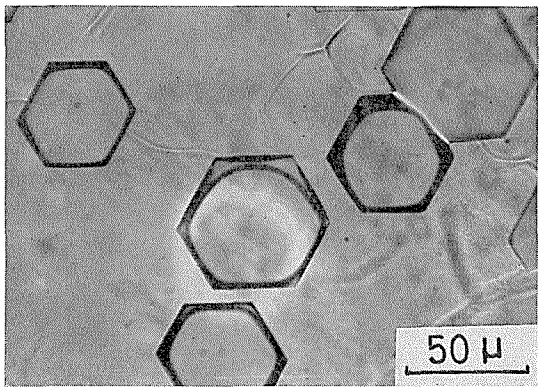
* 北海道大学低温科学研究所業績　第1079号

しその確証は氷に非底面ことりを起させると同時にピットの運動を観測して始めていえる事柄である。このためには結晶表面を腐蝕すると同時に氷に応力をかけ，腐蝕液を透して転位ピットの運動の様子を直接観測しなければならない。我々はこのような目的で以下にのべるような実験を行なった。

II. 実験の方法

大きなシャーレ（直径 23 cm）に蒸溜水を入れ，融点近くで凍らせると，c 軸が水面に垂直な比較的大きな単結晶の薄板ができる（条件が良いと 10 cm 平方ほどになる）。6 時間ほどで厚さが 1 mm ぐらいに成長するが，それを 2×3 cm^2 位の大きさに切り，あらかじめ低温室の中で，冷しておいたアクリル板（幅 3.35 cm，厚さ 0.2 cm，長さ 24 cm，ヤング率 4.0×10^{10} dyne/cm^2）の中央にのせ，接触面を融かして凍着させる。なぜこのような細長いアクリル板を使ったかは，後に述べる。

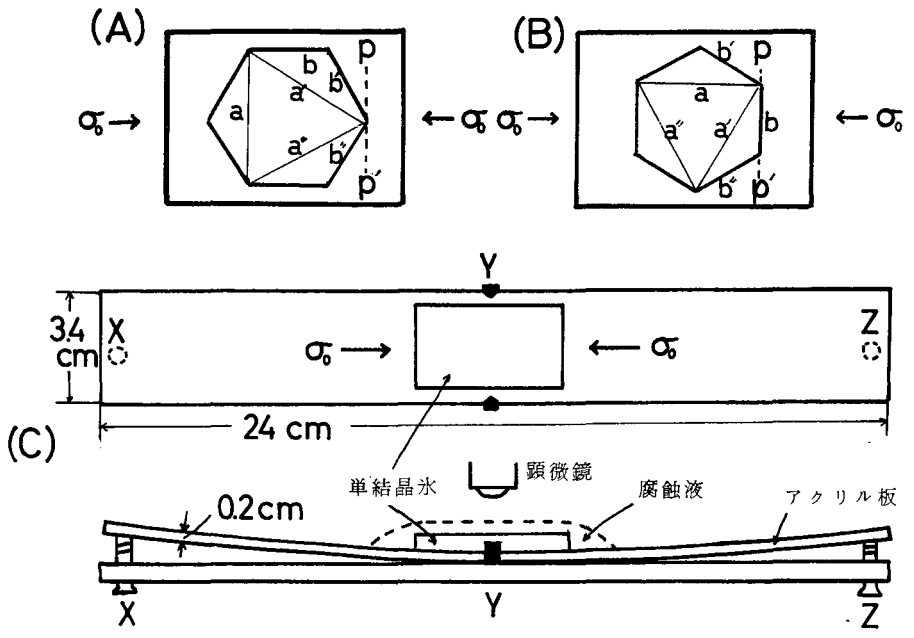
融液から引き上げた氷の単結晶の板の表面は，水きりを良くしても，多かれ少なかれ水膜でぬれているから，凍ると表面は一般に平らでない。このような表面をいきなり腐蝕すると，無数のピットができて，個々を区別して挙動を調べることが困難になる。そこで我々は，次のような方法でほぼ完全に平らな面を作った。まず，氷の表面にフォルムバールを 2 塩化エチレンに 1 重量パーセント溶かした溶液をかけ，樋口の方法[7]により蒸発ピットを作る。2 塩化エチレンはすぐに蒸発して，フォルムバールの薄い膜が氷の表面をおおうが，やがて膜の小孔を通して表面分子が昇華し，氷の表面に第 1 図のような正六角形の蒸発ピットができる。このピットの底は平らな鏡面で，ほぼ完全な底面とみなすことができる。しかもこの六角形の辺は $\langle 11\bar{2}0\rangle$（a 軸）の方向であり，辺に直角な方向は $\langle 10\bar{1}0\rangle$（b 軸）方向であることが確かめられているので，転位ピットの運動方向を知るのに便利である。以下の実験ではすべてこのようにして作った底面を化学的に腐蝕し，転位ピットを作り，その挙動を観測したのである。



第 1 図 蒸発ピット（−15°C）

このようにしてできた平らな面に，フォルムバール 5% の 2 塩化エチレン溶液を腐蝕液としてかける。溶媒の 2 塩化エチレンは，氷の表面を腐蝕するが，フォルムバールは溶解速度を制御し，ピットの形がその結晶面に特徴的な形になるように作用するものと考えられる。溶媒が完全に蒸発してしまうと，あとにフォルムバールのレプリカ膜が残り，そこには腐蝕の最終段階における結晶表面の模様が写し取られることになる。これを保存し，後で解析に利用することができる。

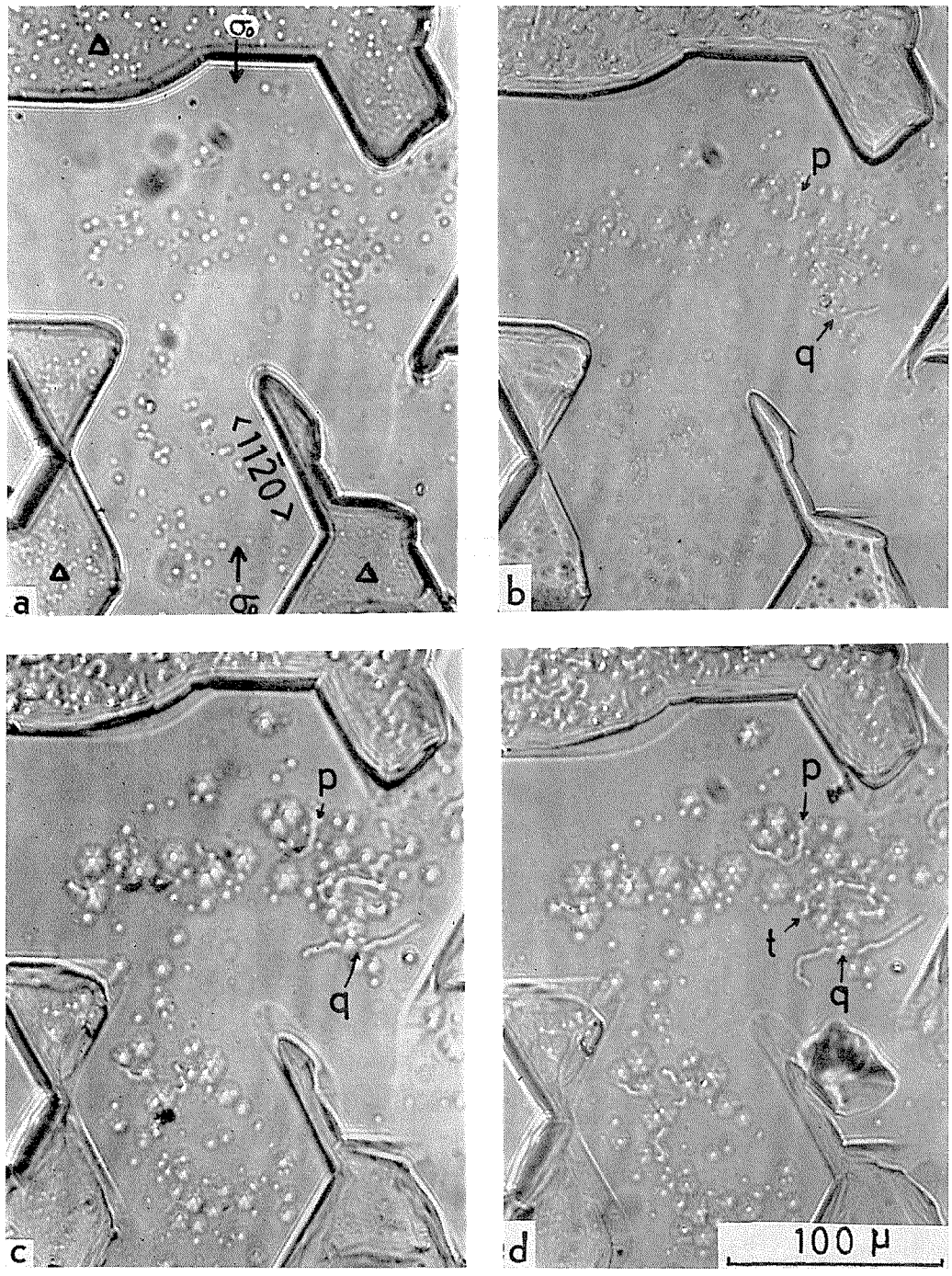
次に氷の試料における力の加え方について説明する。力は第 2 図に示すように，曲げによ



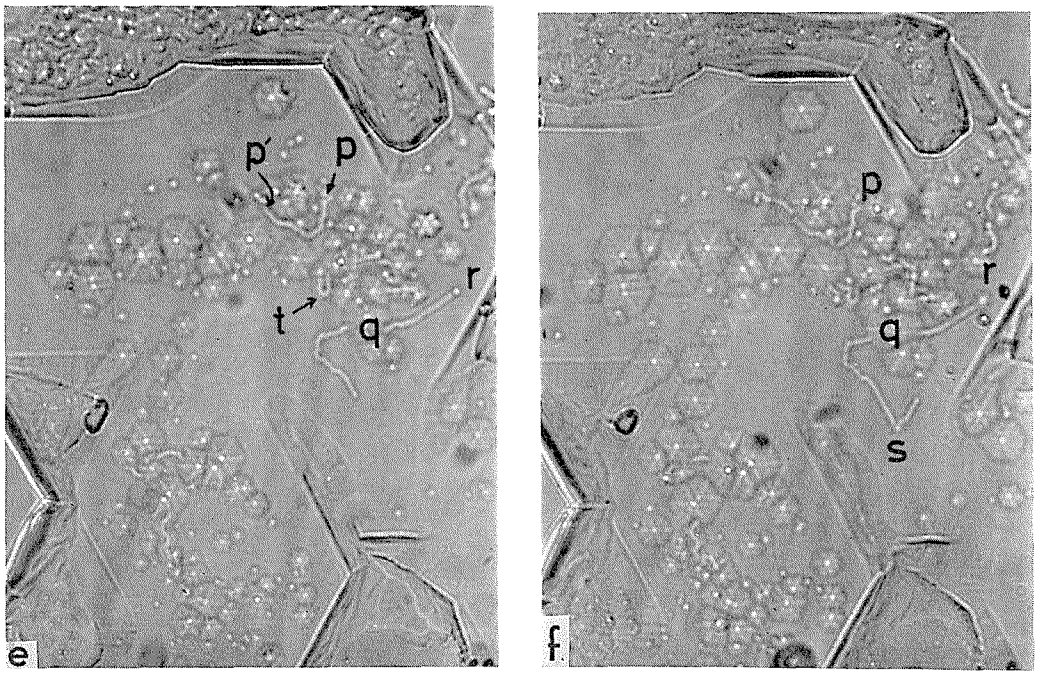
第2図　力の加え方
(A), (B) は圧縮応力 σ_0 と結晶方位との関係

り加えた。すなわち第2図(C)に示すように，アクリル板のふちの中央をYで固定し，板の両端を二つのねじX, Zで均等に持ち上げた。そうするとアクリル板は曲がり，この板の上に凍着させた氷の単結晶も曲がる。この板の曲がりは正確には放物線であるが，曲げが小さいので円孤と仮定し，曲率半径を推定し，かつ氷のヤング率を 1×10^{11} dyne/cm^2 として，氷の表面にそってXZ方向に働く圧縮応力 σ_0 を推定すると，$\sigma_0\fallingdotseq1$ kg/cm^2 程度になる。以下述べる実験はすべてこの一定応力下で行なった。表面に作った六角形の蒸発ピットの形が，第2図(A), (B)のような2通りの向きになるように氷の単結晶を凍着させた。ところで転位線に作用し，これを動かす力は σ_0 のような圧縮応力ではなく，剪断応力である。σ_0 の働く面（図でp…p′で示した）に角度 θ で交わる任意の柱面に働く剪断応力は $\tau=\sigma_0\sin2\theta$ である。すなわち $\theta=45°$ をなす面には最大の剪断応力が働く。今二つの代表的な柱面 $\{11\bar{2}0\}$ と $\{10\bar{1}0\}$ を考えると，(A)の場合には，$\{11\bar{2}0\}$ 面のうちaが σ_0 の働く面に平行であるが，他の2つの面 (a′, a″) はこれと60°の角度をなす。しかし $\{10\bar{1}0\}$ 面のうちbはp…p′面に垂直で，残りの2つの面 (b′, b″) は30°で交わる。一方(B)のようにはり着けた場合は，$\{10\bar{1}0\}$ 面のbがp…p′面に平行に交わり，他の2つの面 (b′, b″) は60°で交わり，$\{11\bar{2}0\}$ 面のうち，aはp…p′面に垂直で，他は30°で交わることになる。これらの柱面のうち $\theta=0°$ または $\theta=90°$ の面には，剪断応力は働かない。また $\theta=30°$, $\theta=60°$ で交わる面に働く剪断応力は，それぞれ相等しい。だから上の力の加え方(A), (B)とでは，柱面に働く剪断応力には大きな差はないと考えることができる。

アクリル板を所定の位置に曲げると同時に，(C)図のように腐蝕液をたっぷりとかける。顕微鏡で表面を観察していると，やがて蝕像が現われ，あるものは六角形のピットに成長して



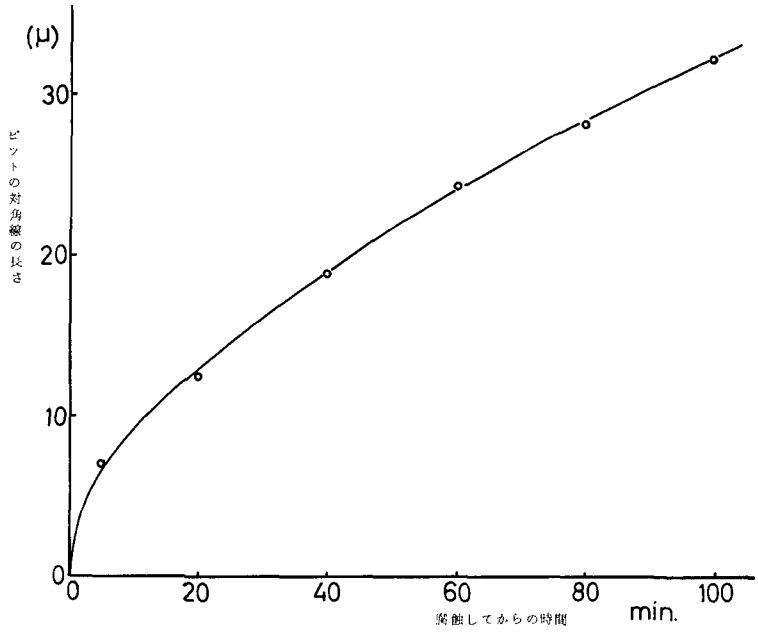
第3図 腐蝕された氷表面の連続顕微鏡写真（−15°C)。
力を加えてから，それぞれ (a) 5分後，(b) 20分後，(c) 40分後，(d) 60分後，(e) 80分後，(f) 100分後の写真である



ゆくが，あるものは細長い蝕溝（エッチ・チャンネル）を作りながら動いてゆくので，一定時間毎に写真をとった。

III. 実験結果および考察

第3図(a)～(f)は－15°C で行なった一連の顕微鏡写真である。図に示した時間は力を加えてから測ったもので，圧縮応力 σ_0 と試料の結晶方位の関係は第2図(B)の場合である。応力 σ_0 の方向を矢印で示した。第3図写真(a)の中で，△印で示した領域は水から引き上げたときのもとの結晶表面で，それ以外の場所が蒸発によって作り出された完全な底面である。腐蝕液をかけてから5分後には，白い斑点状の多くのピットが現われ，それらはやがて底面に特徴的な六角形のピットに成長してゆく。転位密度は $5\times10^5\sim10^6/cm^2$ であった。ところで20分後の写真(b)を見ると，中央やや右よりのピットの群の中から，いくつかの転位が移動し始めた。たとえばpで示す場所から一本，qのところからは左右，二手に別れて蝕溝が見え始めた。やがてこれら蝕溝の長さは時間と共に成長してゆく。pから出発した蝕溝はピットとピットの間をすりぬけるようにして延びてゆくが，80分後の写真(e)に示すようにp′で止まった。qより左手に出発した蝕溝は折れ曲がって進むが100分後の写真(f)のsで示す場所で，何らかの障害物にぶつかったとみえて，急に方向転換したことが分かる。qから右手に出た蝕溝はゆっくりと進んで，80分後には写真(e)のrに到達しそこで運動をやめ，写真(f)に示すようにその場所で新しく六角形のピットが成長し始めたのである。したがって細長い蝕溝は転位線の露頭の動きを示すものであり，蝕溝の末端に新しく出現した六角形のピットはそこで転位の運動が停止したことを意味するものである。これまでの多くの研究者はレプリカによって，このような蝕



第4図 転位ピットの直径の時間的変化 (−15°C)

溝と転位ピットの写真を示していた。しかし結晶面を腐蝕すると同時に力を加え，転位の運動が直接観察されたのは氷に関しては初めてであり，このことによって蝕溝の形成過程と転位の運動との関係が明確にされうるのである。蝕溝の運動は非常に複雑であって，たとえば写真(d)においてtから出発した蝕溝は写真(e)ではUターンしてもとの方向に向っている。このように蝕溝はある方向に直線的に進むと，突然方向を変えて再び直線的に進むが，その進む方向は大体においてa軸方向かb軸方向である。運動しない転位露頭にはピラミッド状のピットが形成されるが，その対角線の長さは第4図で示すように時間と共に増大する。表面にそっての腐蝕速度はこの曲線の勾配の1/2で与えられる。それによると腐蝕速度は最初大きく時間と共に徐々に減少してゆくが，2×10^{-3} μ/secの程度に落ち着く。

また連続写真での蝕溝の伸びから，転位の運動を測定することができた。それをまとめたものが第1表である。この表では便宜上第2図(A)，(B)のごとく力の加え方別に示した。速度は全観測を平均すると約4×10^{-2} μ/secである。またこの表で分節の数というのは，蝕溝がある方向に曲がらずに直線的に動いた部分を一分節とし，その方向がa軸また

第1表 速度および分節の割合

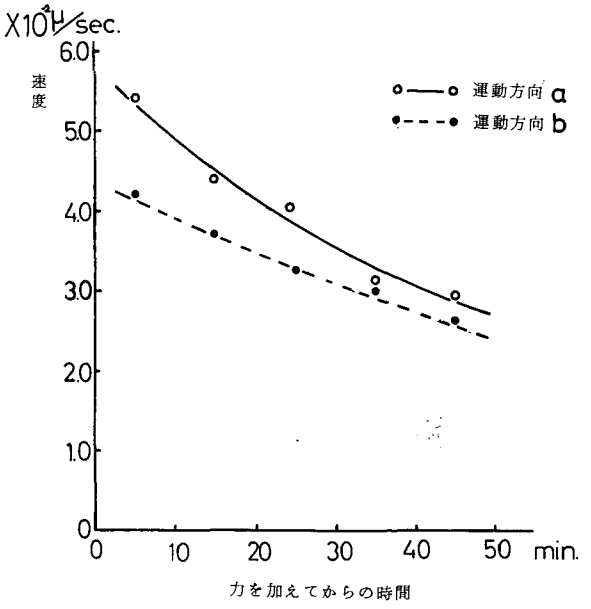
温度	力の加え方	運動方向	速度 $\times10^{-2}$ μ/sec	分節の数 (%)
−10°C	A	a	5.4	43
				(12)
		b	6.4	45
	B	a	3.4	33
				(13)
		b	3.1	54
−15°C	A	a	5.3	27
				(10)
		b	3.2	63
	B	a	3.6	28
				(5)
		b	3.0	67

はb軸と平行であったものの個数の全体に対する百分率である。括弧内のものはa，b両軸以外の方向に向って動いたものの百分率である。個数の代りにその長さを加えたものの割合をとっても，その値はほとんど同じである。表には第2図の力の加え方(A), (B)別に示したが，まとめると，−10℃でa軸およびb軸方向の平均速度は，それぞれ 4.3×10^{-2} μ/sec, 4.2×10^{-2} μ/secでほとんど同じである。−15℃ではa軸方向の速度が 4.3×10^{-2} μ/secでb軸方向の速度 3.1×10^{-2} μ/secよりやや大きい。しかし分節の百分率には大きな違いがあって，−15℃の低温ではb軸方向の速度は小さいにもかかわらず，b軸方向に向う分節の数はa軸方向の分節の数に比べて2〜3倍多かった。

このように−15℃の低温で，b軸方向の速度がa軸方向に比べて小さくなったこと，またb軸方向の分節の数つまりb軸方向に動く頻度がa軸方向のそれに比べて2〜3倍多くなったことは，温度低下によると考えられるが，詳しい機構はまだ分からない。また前章で述べたように，力の加え方(A), (B)とでは二つの柱面に動く剪断応力には大きな差はないが，速度については(A), (B)では差が現われている。

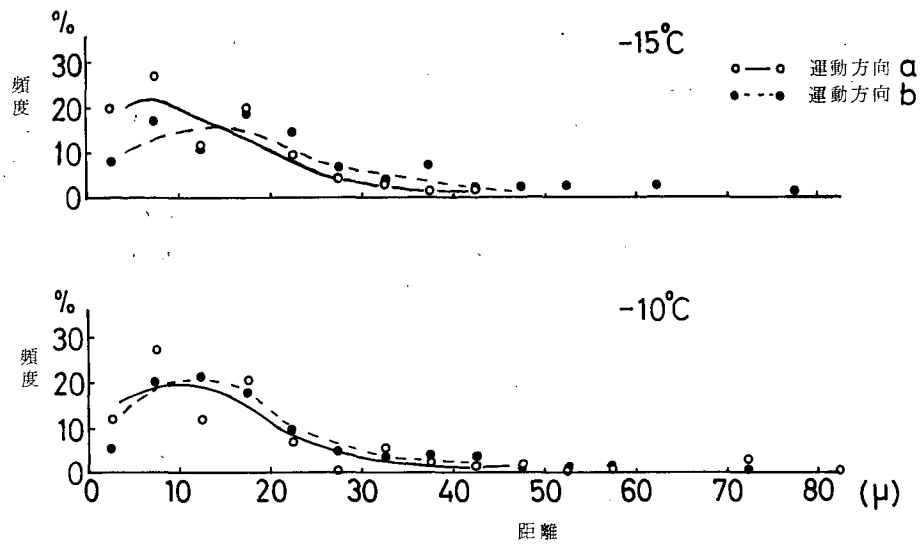
なお，力を加えない試料を腐蝕したときでも蝕溝の動きがまれに観測されたが，それは多分，十分に除去されなかった残留応力によるものと思われるが，その場合は，溝の長さもごく短かく，速度も1桁小さい程度であった。

蝕溝の伸びる速度，いいかえると転位の運動速度は一般に初めは速く，時間と共に遅くなる。速度が力を加えてから時間と共にどのように変化してゆくかを図示したものが第5図である。力をかけてから0〜10分の平均速度を5分のところに，10〜20分のを15分のところにというように示してある。この図にみられるごとくa軸およびb軸方向のどの方向に向って動く転位でも，速度は力を加えてから時間と共に次第に減少してゆく。これは転位の移動による辷りのために応力緩和がおこっていると考えることができる。少数ではあるがこの曲線と異なり，力を加えてから数10分間の速度は増しその後減少してゆくもの，また途中で速度が増したり減ったりしてゆくものもあった。



第5図　転位の運動速度の時間変化

次に蝕溝の一分節の長さ，つまり転位が方向を変えないで進みうる行程の分布を図示したものが第6図である。それによると10〜15 μのところに最大の頻度がある。転位がある辷り面を辷っていて何らかの障害にぶつかると，止まったり，他の辷り面に乗りかえてさらに運動を続けてゆくと仮定すると，そのような



第6図 蝕溝の一分節の長さの分布

障害は10～15 μ の間隔で分布していると考えることができる。温度によって図の分布の形があまり変化していないから，そのような障害の分布は温度に関係のない，試料の氷に固有のものと思われる。また平均して10～15 μ の間隔で転位露頭が底面に分布していると仮定すると，観測された転位密度 5×10^5～$10^6/cm^2$ と大体一致する。今後，不純物を入れた試料に対してこの分布がどのように変化するかを調べる必要がある。

転位が障害にぶつかった場合，他の辷り面に乗りかえるために，蝕溝の方向変化が観測されたと仮定し，もとの方向に対して何度の角度で方向を変えるかを調べてみると，30°, 60° が各々45%, 90°, 120° が各々5% であった。a 軸から b 軸，b 軸から a 軸方向へというような軸による差はまったく観測されなかった。

大部分の蝕溝は a 軸または b 軸方向に走っているが，それ以外の方向に走るものも10%程度あることを第1表で示した。精しい角度を測定できないので正確な面を出せないが，これらの転位はかなり次数の高い面を辷っていると想像される。黒岩[8]は機械的にみがいた氷の底面にできる熱腐蝕像にも，a 軸，b 軸とは違った方向に走る蝕溝を報告している。しかしそれらについては詳しい研究が必要である。

以上は −10°C および −15°C における実験結果であった。転位速度の温度依存性を調べるため，−5°C でも実験が計画された。しかし −5°C では −10°C 以下の時とは違って，はっきりした六角形の転位ピットが観測されなかったばかりでなく，完全な底面を出すためにフォルムバール1% の2塩化エチレン溶液をかけて作る蒸発ピットでさえ，するどい辺をもつ六角形のピットにならないで，丸くなってしまう。高温領域での腐蝕では，この他いろいろ興味ある現象がみられるが，これは融点近くで氷の表面に存在するといわれている液体状の膜 (liquid-like layer) によるものと考えることができる。これについては別に報告する。

IV. 結　　語

曲げによって氷に力を加え，同時にその表面を化学的に腐蝕して，氷の底面に露頭をもっている転位の挙動を観測して，次のような結果が得られた。

1) 転位ピットは腐蝕してから時間と共に成長してゆく。その平均成長速度は −15°C で 2×10^{-3} μ/sec であった。

2) 転位の運動にともなって蝕溝が現われる。蝕溝は主に a 軸または b 軸方向に，折れ曲がりながら複雑に運動した。

3) 転位の a 軸方向の運動速度は，−10°C，−15°C で共に約 4.3×10^{-2} μ/sec であったが b 軸方向の速度は −10°C で 4.3×10^{-2} μ/sec，−15°C で 3.1×10^{-2} μ/sec であった。速度は力を加えてからの時間と共に減少した。

4) a 軸方向と b 軸方向に向って進む蝕溝の数の比は，−10°C ではそれほど差はないが，−15°C では b 軸方向に向うものが a 軸方向の 2～3 倍であった。

5) 蝕溝の分節（蝕溝が方向を変えないで直線的に進んだ距離）の頻度曲線は，10～15 μ のところで最大の山を示した。

この稿を終えるにあたり，御討論していただき，数多くの御助言をしていただいた，当研究所物理学部門の方々に厚くお礼申し上げます。

文　　献

1) Gilman, J. J., and Johnston, W. G. 1962 Dislocations in Lithium Fluoride Crystals. *In* Solid State Physics Vol. 13 (F. Seitz and D. Turnbull, *ed.*) Academic Press, New York and London, 147–222.

2) Bryant, G. W., and Mason, B. J. 1960 Etch pits and dislocations in ice crystals. *Phil. Mag.*, 8th Ser., **5**, 1221–1227.

3) Kuroiwa, D., and Hamilton, W. L. 1963 Studies of ice etching and dislocation etch pits. *In* Ice and Snow (W. D. kingery, *ed.*) M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 34–55.

4) Mugurvma, J., and Higashi, A. 1963 Observation of etch channels on the (0001) plane of ice crystal produced by nonbasal glide. *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1261–1269.

5) Levi, L., de Achaval, E. M., and Suraski, E. 1965 Experimental study of non-basal dislocations in ice crystals. *J. Glaciol.*, **5**, 691–699.

6) Kuroiwa, D. 1969 Surface topography of etched ice crystals observed by a scanning electron microscope. *J. Glaciol.*, **8**, 475–483.

7) Higuchi, K. 1958 The etching of ice crystals. *Acta Metal.*, **6**, 636–642.

8) 黒岩大助 1964 熱腐蝕法で観測した氷の研磨面の摩耗．低温科学，物理篇，**22**, 25–57.

Summary

Movement and velocity of dislocations producing non-basal slips in ice were observed by the method of chemical etching. A thin plate of single crystal of ice was frozen on to the surface of a transparent plastic plate. The c-axis and a-axis of the single crystal

of ice were oriented as shown in figure 2, and then the plastic plate was bent to produce non-basal slips. Immediately after the bending, a suitable etchant, *i.e.* 5% solution of Formvar in ethylene dichloride, was applied to the nearly perfect basal planes prepared previously by the evaporation of the specimen surface. Several minutes after the etchant application, many hexagonal pyramidal etch pits began to grow with the lapse of time and etch channels commenced to develop from the hexagonal etch pits, showing zigzag patterns as shown in the succession of photographs in figure 3. When an etch channel ceased its movement, a hexagonal etch pit began to grow exactly on the terminal of the channel. This fact could be explained by the assumption that the etch channel was created as a result of movement of the emergence of the dislocation line. The average velocity of dislocations which contribute to the non-basal slips was found to be approximately $4.2\times10^{-2}\,\mu$/sec at -10°C and $3.5\times10^{-2}\,\mu$/sec at -15°C. The velocity decreased with time presumably due to stress relaxation. In the majority of cases the dislocations moved in either direction along the a- or b-axis. When a moving dislocation encountered an obstacle, such as an inclusion, impurity or intersection of dislocation, it changed the direction of movement along the a- or b-axis. A linear distance which one dislocation produces without changing its original direction is considered to be a mean free path of dislocation. The length of mean free path was found to be $10\sim15\,\mu$. This implies that obstacles may be distributed within the ice crystals with the same intervals as the mean free path.