HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	氷の底面にあらわれる転位蝕像の成長と運動
Author(s)	鈴木, 重尚; 黒岩, 大助
Citation	低温科學. 物理篇, 31, 1-15
Issue Date	1973-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18216
Type	departmental bulletin paper
File Information	31_p1-15.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Sigenao SUZUKI and Daisuke KUROIWA 1973 Growth of Etch Pits and Movement of Etch Channels on the Basal Plane of Ice. *Low Temperature Science, Ser. A, 31.* (With English Summary p. 14)

氷の底面にあらわれる転位蝕像の成長と運動*

鈴木重尚・黒岩大助
(低温科学研究所)

(昭和48年10月受理)

I. 緒　　言

結晶内部での転位の運動を直接観察する方法としては，X線トポグラフィが有力であるが，結晶表面に腐蝕液をかけて転位蝕像を作り，その蝕像の運動を観察することによっても転位の挙動を調べることが出来る。ただし蝕像による場合は結晶表面に露頭をもつ転位の運動に限られる。

氷の底面に，腐蝕液としてフォルムバールの二塩化エチレン溶液（重量比で3～5%）をかけると，優先的な腐蝕が転位線の露頭でおこり，底面に特有な六角形の腐蝕像（エッチ・ピット）が形成される。

この液は従来，雪の結晶のレプリカを作るためにシェファーによって開発されたものであるが[1]，著者の1人はこの液によって氷が化学的にも腐蝕されることを発見した[2]。二塩化エチレンに対する氷の溶解度は大へん小さいが零ではない。しかしこの小さな溶解度でも氷の表面の蝕像を観察するには，溶解速度が大きすぎる。フォルムバール樹脂をとかすとこれが遅延剤(retargent)となり溶解速度が制限され蝕像の形成過程が観察可能となる。

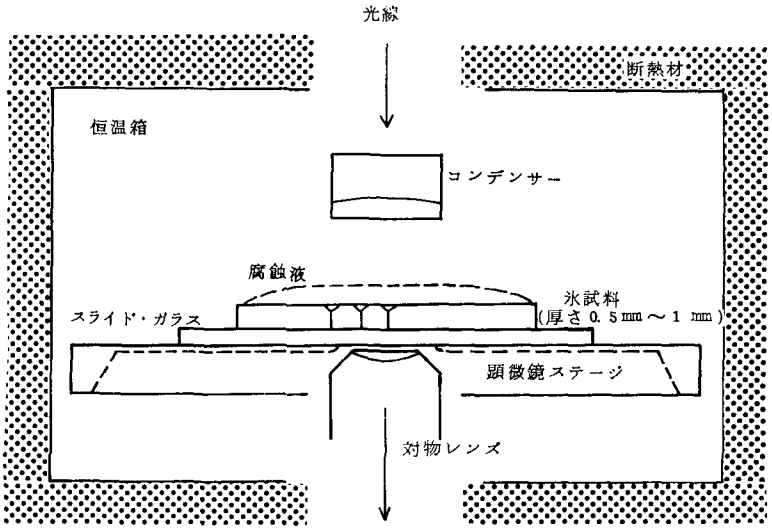
氷の中の転位を腐蝕法で調べようとする試みは多くの人々によってなされてきた[3)–5)]。しかしその多くは，氷の表面のレプリカを作って，そのレプリカ膜に記録された蝕像を電子顕微鏡や光学顕微鏡で観察してきた。だが，転位の挙動を調べるためには，レプリカ膜に記録された蝕像を観察するよりも，転位が動きつつある過程を直接調べる方が望ましい。河村と黒岩[6](1970)は，単結晶氷の薄板を細長いアクリル板に固着し，腐蝕液をかけてからアクリル板を曲げ氷に応力を加えて底面ピットの挙動を調べた。腐蝕像と転位とを関連づけるために応力をうけつつある結晶面上でのピットの挙動を直接観察したものとしては最初の仕事である。われわれは，氷の腐蝕面での転位の挙動をより詳細に調べるために，顕微微速度映画法によって蝕像の観察を続けた結果，必ずしも氷に外力を積極的に加えなくても，転位ピットの分裂，合体，蝕像の移動がおこることがわかった。

II. 実験の方法

蒸溜水をシャーレに入れて，−3°Cの低温室で放置すると，やがてc軸が水面に垂直な氷

* 北海道大学低温科学研究所業績　第1285号

が成長し始める。この氷を厚さ1mm程度になるまで成長させてからピンセットで取り出し水きりをして，スライドガラスに凍着させる。結晶成長と試料のプレパレーションにともなって導入されると考えられるすべての機械的歪を除くため，この試料を−5℃の恒温箱中で約3日間焼鈍し，それから樋口の方法で[7]，底面に蒸発ピットを作る。蒸発ピットは底が平らな六角形を示しその大きさは約30分で，大体50～100 μ の大きさになる。平らなピットの底は機械的歪の残っていない清浄な結晶面とみなすことができる[8]。この面を腐蝕するわけである。試料を温度が自由に操作出来うる恒温箱に収まってある倒立顕微鏡のステージにのせ，氷に腐蝕液がかけられる，と同時に自動タイマー付き16mmカメラが作動し，蝕像の挙動を一定時間毎に記録しはじめる。実験は，−10℃から−18℃までの範囲で数点で行われた。第1図は，観測の方法を示す略図である。試料は顕微鏡ステージにのせてあるだけで，どこからも力が加わっていない。



第1図 転位ピットの観察法略図

III. 実験結果と考察

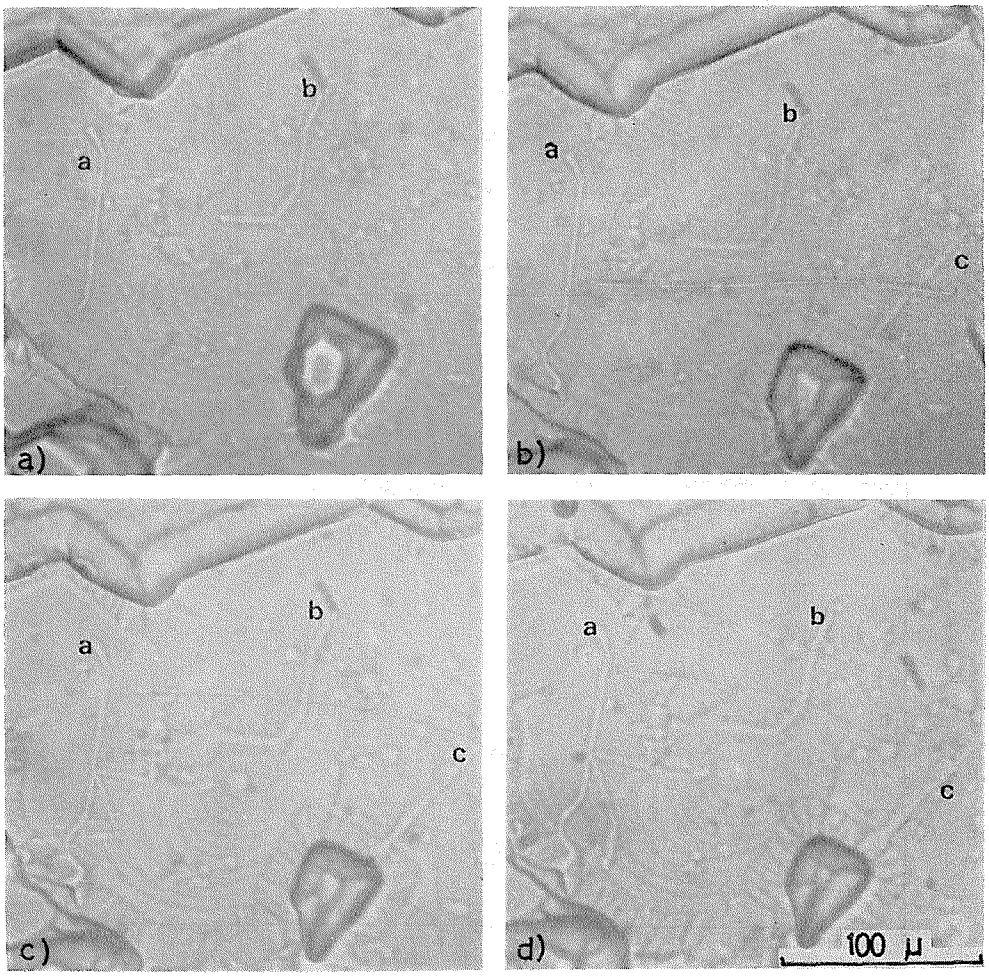
1) ピット及び蝕溝の形成と移動

氷の平滑な底面に腐蝕液をかけると数分後に，白い斑点状のピットがたくさん現われ，それらはやがてそれぞれ六角形のピットに成長していく。これらのピットの密度は，六角形の蒸発ピットの清浄な底面上で約$3\times10^5/cm^2$である。勿論，蒸発ピット以外の試料の表面にも無数のピットがあらわれる。その密度は$5\times10^6/cm^2$の程度で清浄な蒸発面のそれよりも約10倍以上も大きい。腐蝕面に形成されていく六角形のピットの大部分は動かないが，少数のピットは動き出しやがて細長い腐蝕溝に発展していく。あるいは成長しつつあるピットから細長い蝕溝が伸び出し結晶面上を移動していく場合もある。この蝕溝の動きが停まるとその場所に新しく六角形のピットが形成される。このような蝕像の挙動から判断すると，この細長い腐蝕溝は転位露頭の移動した軌跡を示すものと一応考えることができる。更に興味あるのは，これら蝕溝

の運動である。一個のピットから伸び出た蝕溝はどこまでも直進することはなくて一般に屈曲しながら動いていく。屈曲の方向はこのあとでのべるように，主として〈10$\bar{1}$0〉か〈11$\bar{2}$0〉の方向である。また移動しつつある蝕溝に著しい相互作用が認められる。二つの蝕溝が接近すると互に反発したり，方向転換したり，時には交差することもある。蝕溝が既存のピットの間を通り抜けて進むときは，ピットの密度の大きい領域を避けたり，既存のピットとは衝突をさけるように進行する。このような蝕像の挙動は時々刻々 16 mm フィルムに記録されているので，移動速度，屈曲の方向と頻度，ピットの成長速度などを解析することができる。

2) 蝕溝の移動速度

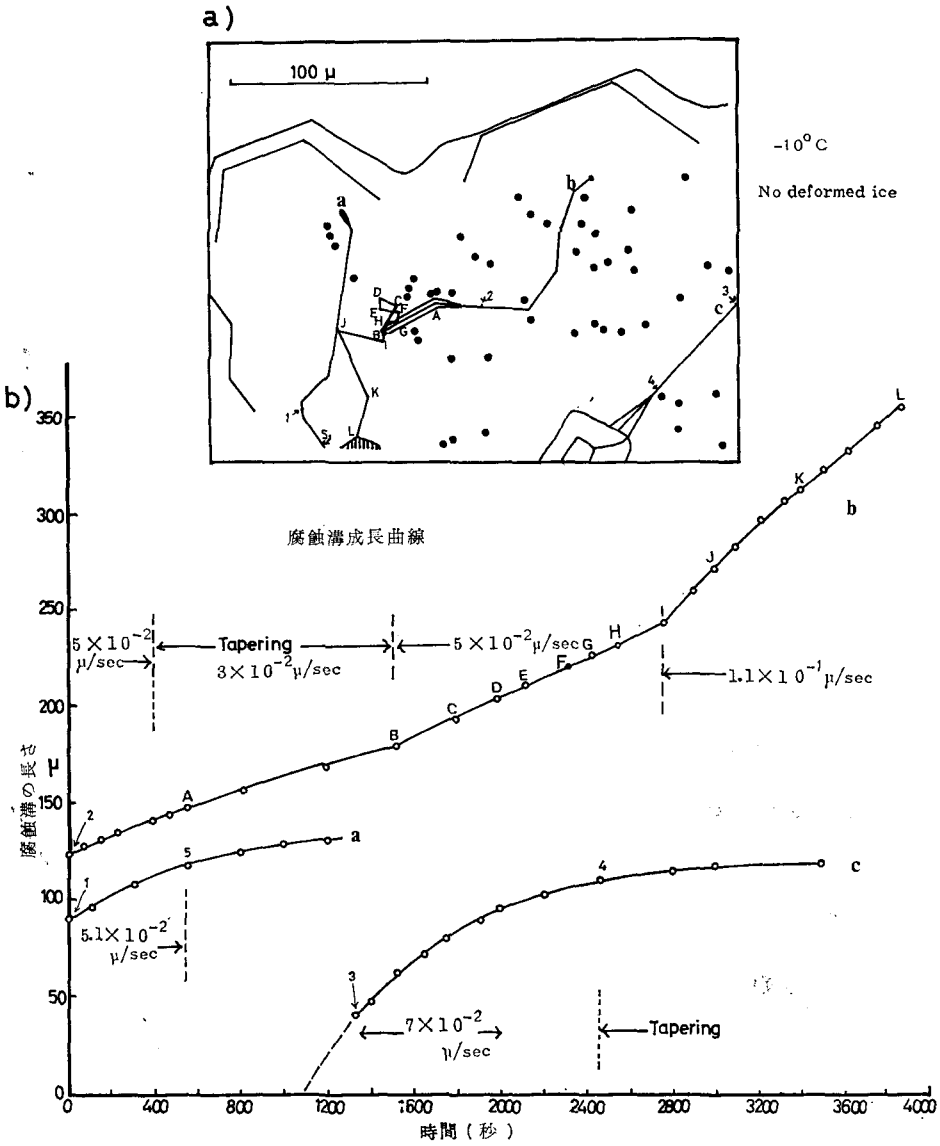
第 2 図は，−10°C での腐蝕過程を示す一連の顕微鏡写真である。a) 図は腐蝕液がかけられてから約 20 分たってからの写真である。白い小さい斑点は成長しはじめた転位ピットであり，これらのピットのうち a，及び b 点に位置したピットから，蝕溝 a，b がすでに長く伸びてい



第 2 図　−10°C での実験例

a) 腐蝕液をかけてより 20 分後，b) 50 分後，c) 65 分後，d) 80 分後

る。ピット及び蝕溝のある面が蒸発ピットの底で顕微鏡の焦点はこの面に合されている。写真の上端にみえる直線は蒸発ピットの周縁で深い段落になっている。この段落が腐蝕液で腐蝕されている様子がわかる。この周縁部の方向がa軸（$\langle 11\bar{2}0\rangle$）の方向である。蝕溝の移動方向はこの蒸発ピットの周縁に照らして判定することが出来る。b)図は，a)図から30分たったあとの写真である。蝕溝aは更に長く伸びて蒸発ピットの周縁に到達した。蝕溝bは転位密度の大きい領域に接近すると速度を落し蝕溝の幅は広がるがやがてピットとピットの間を曲がりくねりながら動いていく。a)図ではみられなかったが，新しい蝕溝cが右側から出発し真直ぐに伸



第3図 蝕溝成長曲線（−10°C）

a）写真（第2図）の蝕溝a, b, cの軌跡のスケッチ。 b）蝕溝a, b, cの成長

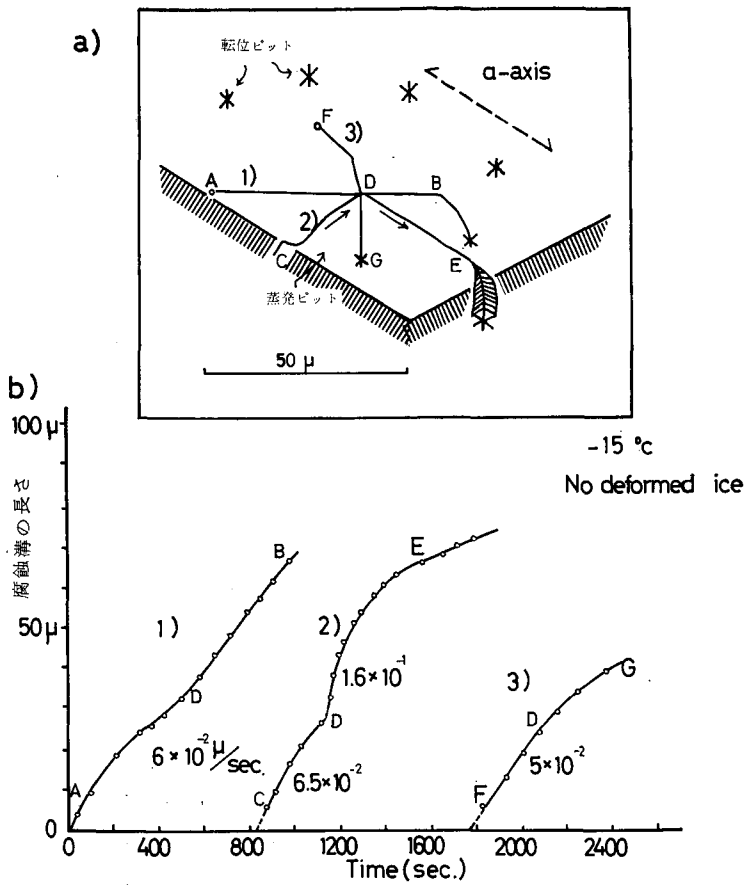
びて蒸発ピットの周縁の段落に衝突した。c)図はa)図より45分たったあとの写真である。写真b)で蒸発ピットの縁に到達した蝕溝aはそれ以上移動することをやめ，その場所で蝕溝の幅を広げている。蝕溝bは，転位密度の大きい領域をくぐり抜け，蝕溝aに衝突して反射し同心円状のステップのある領域を進んでいる。微速度映画での観測によれば，蝕溝bがaに衝突反射するまでの運動は大へん複雑で屈曲したりループを画いたりする（第3図のスケッチ参照)。d)図は，a)図から60分たったあとの写真で蝕溝bも蒸発ピットの端近くでは速度を落し蝕溝の幅が広がりやがて止まってしまった。

第3図a)は，第2図の写真の蝕溝a，b，cの軌跡をスケッチしたものである。黒点は動かないピットの位置をあらわす。b)図では，16 mmフィルムの解析からa，b，c三本の蝕溝の伸びを測定し，縦軸に蝕溝の長さ，横軸に時間をとってプロットした。まず蝕溝bの動きに注目しよう。蝕溝の長さは，蝕溝bがスケッチで2と印した場所まで進んできた時点からプロットしてある（第2図a)の写真が写された時点に対応する)。スケッチに示すように，蝕溝bは転位密度の大きい領域に入って幅を拡げつつ，まずA点で屈曲しB点まで直線的に進んだ。この間の平均速度は伸びの勾配から$3\times10^{-2}\,\mu$/secと見積ることができる。蝕溝はB点で再び屈曲し，スケッチに示すようにC，D，E，F，G，Hと複雑に屈曲しながら動いて点Iに到達するや蝕溝aに向っていき，J点で反射してKの方向に進んでいくのである。(このような反射現象については後述する。) そしてLに到って止まった。B→Iまでの屈曲運動は複雑であるが，分析すると，屈曲方向は$\langle 11\bar{2}0\rangle$又は$\langle 10\bar{1}0\rangle$方向である。B→I間の平均速度は複雑な屈曲運動にもかかわらず一定で，$5\times10^{-2}\,\mu$/secであった。この速度は，Taperingのおこっ ているAB間の平均速度$3\times10^{-2}\,\mu$/secよりも大きい。蝕溝bがJで反射してLに到達するまでのIL間の速度は，$1.1\times10^{-1}\,\mu$/secとなり更に大きい。蝕溝の伸びる速度は反射後特に加速されたようにみえる。蝕溝の伸びる速度はそれが走るコースに沿っての転位ピットの密度と関係があることは前に述べた。すなわち転位ピットの比較的密な領域を通過するときの速度は小さく，粗な領域を通過するときは大きくなる。それは，第3図の蝕溝bのグラフをみればうなずけるであろう。また蝕溝a，bのグラフに示すように，蝕溝の先端が大きな蒸発ピットの周縁部に接近するときもまた速度が落ち，蝕溝の幅はTaperingを生ずるのである。われわれの観測によると，蝕溝の幅がTaperingを生ずるのはその伸長速度が$3\times10^{-2}\,\mu$/sec (−10°C) 以下になったときに生ずるようである。このように蝕溝の伸びる速度が，その進路のまわりに分布する転位ピットの密度の大小によって影響をうけるという事実は，転位間の相互作用を暗示している。

蝕溝が方向を変えないで伸びてゆく間（分節）の速度を詳しく観測すると決して等速度ではない。蝕溝が屈曲点に伸びていく，つまり転位が屈曲点に近づくにつれて速度が落ちるのである。また蝕溝が屈曲して転位が他の辷り面を走り出した最初の速度は大きくなる傾向があって，この現象はすべての分節で共通に観測される。これは，屈曲点に存在する何らかの障害物(他の転位線であってもよい）が，これに向って動いてくる転位に対しては抵抗を及ぼし，その点から離れてゆく転位に対しては加速作用を及ぼしているようにみえる。

腐蝕の進展と共に長さを伸していく蝕溝は，その先端が転位ピットに接近すると向きを変えたり速度を落すことをのべた。蝕溝はその先端がピットではなく，別の蝕溝に接近しても向

腐蝕溝の相互作用（反射、交叉）の例



第4図　転位の動きに及ぼす蝕溝の影響

a）−15°C の実験の蝕溝の一部のスケッチ。 b）a)に示された蝕溝の時間的伸び

きを変えたり速度を変えたりすることがある。その一例を次に示す。第4図 a)は，−15°C における腐蝕実験の映画フィルムから蝕溝の移動の模様をスケッチしたものである。腐蝕の進行と共にまず蝕溝1が蒸発ピットの縁の A 点から出発して水平に進み，B 点で曲って止りそこに六角形のピットをつくった。ついで蝕溝2が蒸発ピットの縁から進入してきて矢印の方向に進み，蝕溝1の D 点で反射して曲がり E の方向に進行し，蒸発ピットの縁にきて速度を落し Tapering して止り，新しいピットをつくった。それにひきつづき F 点から別の蝕溝3が出現して蝕溝1と D で交差してつきすすみ G 点で止り，ここに新しいピットをつくった。第4図 b)は，このスケッチに示された蝕溝1，2，3の長さの時間的変化をプロットしたものである。図にみられるように，蝕溝の長さと時間との関係は直線ではないから，蝕溝の伸長速度は一定ではない。一例として蝕溝2の動きを詳しく観察すると，C 点から D 点までは $6.5\times10^{-2}\,\mu$/sec の速度で動いてきて，D 点で反射されるや加速されて $1.6\times10^{-1}\,\mu$/sec という大きい速度になった。そして，蒸発ピットの周縁 E に接近するとともに速度を落した。ここでは蝕溝の幅が，

Tapering を生じて広がった。

腐蝕溝の伸びる速度は通路の前方及び周辺にある転位ピットの密度によって影響されることは前に述べたが，試料の温度によっても変わる。伸長速度の温度と転位密度の影響をまとめたのが第1表である。密度は，腐蝕面の顕微鏡写真の上で写真縮尺で半径 25 μ のサークルを描き，その中に動かない転位ピットが 10 個程度ある密度の領域を ρ_L，2～3 個程度の密度領域を ρ_S とした。単位面積当りに換算すると ρ_S は 3×10^4 個/cm^2，ρ_L は 5×10^5 個/cm^2 となる。第1表にみられるように，蝕溝の移動速度は通過する領域のピット密度が一定でも温度低下と共におそくなる。

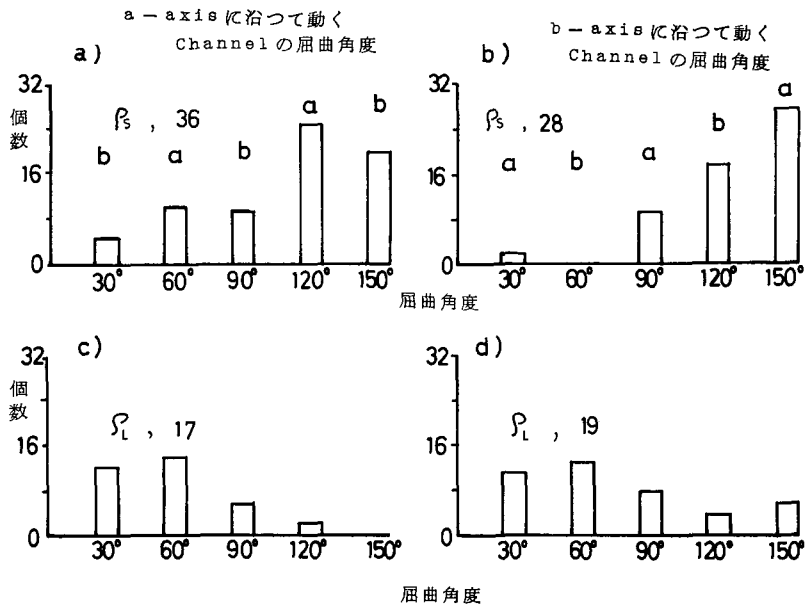
第1表　転位の移動速度と温度，転位ピット密度

温　度 (C°)	転位ピットの密度	
	ρ_S (3×10^4/cm^2)	ρ_L ($>5\times10^5$)
−10	$1.1\times10^{-1}\mu$/sec	$5\sim7\times10^{-2}\mu$/sec
−15	$5\sim6\times10^{-2}$	$2\sim3\times10^{-2}$
−18	$3\sim4\times10^{-2}$	1×10^{-2}

3) 蝕溝の屈曲と分節の長さ

蝕溝の一分節の長さ，いいかえると蝕溝が方向をかえないで進みうる行程を測定し頻度分布を調べてみると，最大頻度を示す長さは，ρ_S の領域では 30～40 μ，ρ_L の領域では 15～25 μ であった。

次に蝕溝が屈曲するときにもとの方向に対して何度の角度で方向を変えるかを統計的に調べてみた。第5図がその結果である。第5図 a) の棒グラフは，はじめ a-軸に移動しつつあった蝕溝が示した屈曲角度の頻度分布を示している。測定した蝕溝の個数は 36 である。図のようにもとの進行方向に対し 120°，150° に大きな頻度がある。棒グラフで屈曲角度が 30°，90°，150° のものはすべて b-軸 ($\langle10\bar{1}0\rangle$) 方向に曲ったことを示し 60°，120° は a-軸方向に曲ったことを示す。したがってこの蝕溝は両軸方向に対して等しい確率で曲ったことがわかる。b) は，はじめ b-軸に動いていた蝕溝が示した屈曲角度分布である。測定個数は 28 である。この場合



第5図　蝕溝の屈曲角度

は150°に最大頻度があって b-軸から a-軸方向に向きを変えた蝕溝が多いことを示す。a) と b) 図は ρ_S の領域で解析したのに対して，c) と d) 図は同様の処理を ρ_L の領域に対して行なった場合である。これらのグラフから転位密度が大きくなると，その屈曲角度が小さくなる傾向があることがわかる。

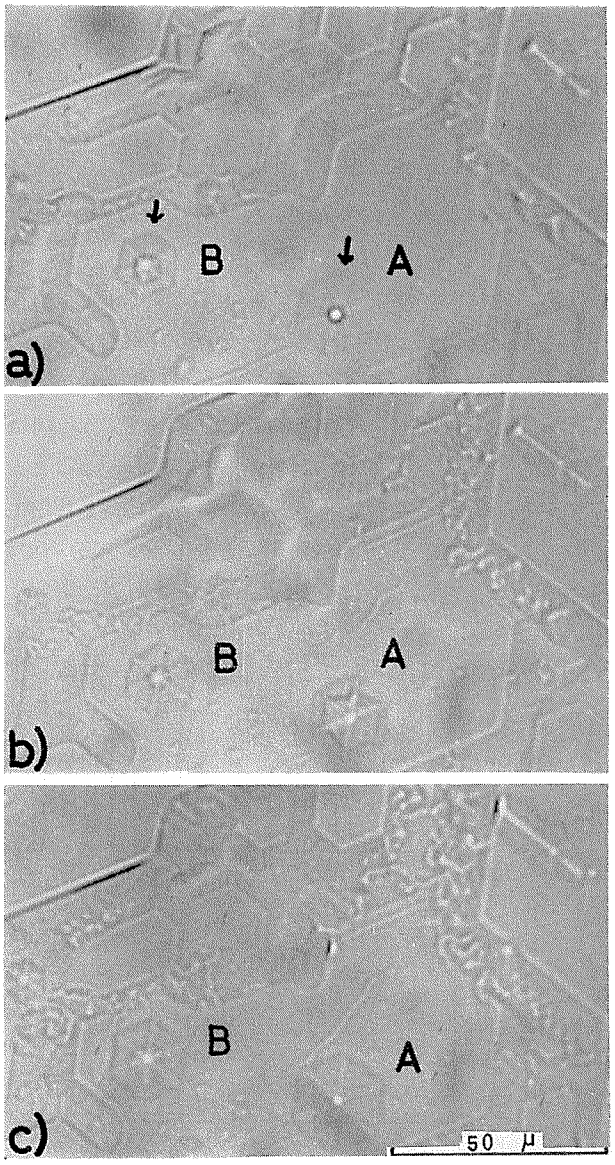
これらの結果は，蝕溝は主として a-軸または b-軸方向に動くことを示しているが，くわしく調べてみると，a-軸，b-軸以外の方向に移動するものも約1割程度存在することがわかった。その代表的方向は〈$\bar{4}$510〉方向であった。この方向は著者の1人，黒岩 (1964) が氷の熱腐蝕像についてすでに観測している[9]。

4) 転位ピットの形成と成長速度

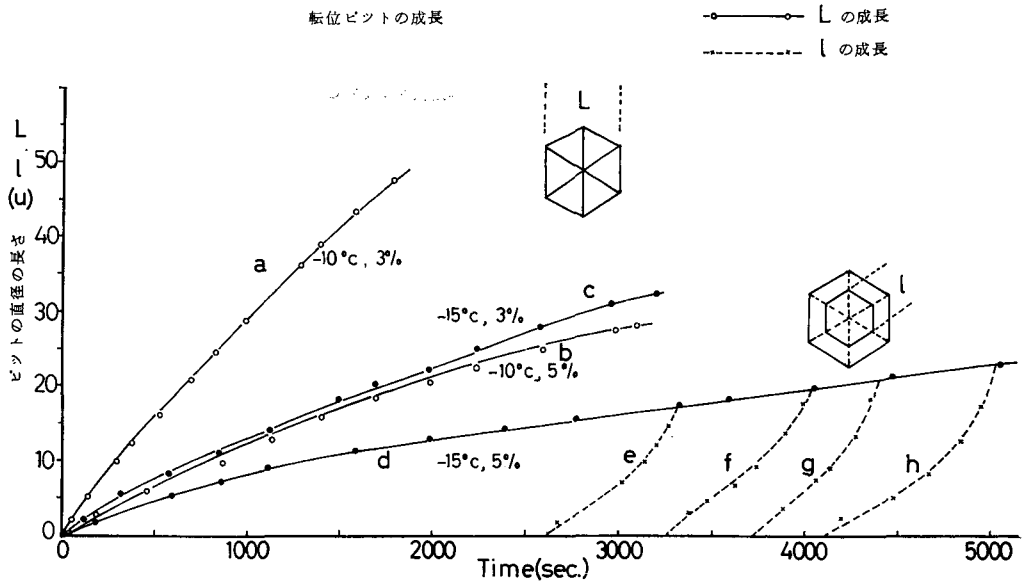
ここまでは，腐蝕の進行と共に移動する蝕溝の伸長についてのべたが，ここでは溶解にともなう底面ピットの成長についてのべる。

転位が結晶表面に露頭を出した場所は，格子にひどいみだれがあると考えられるので，優先的な溶解が転位線に沿っておこり，深くほれ込んだ六角形のピラミッド状のピットを形成する。ところが顕微微速度映画法でこれらピットの成長過程を詳細にしらべてみると，ピットのあるものは成長の途中で一見，二重ピットとみられるような構造を示すことがある。第6図の写真 a，b，c にその一例を示す。a) は腐蝕液をかけて43分後，b)，c) はそれぞれ49分，54分後に撮影されたものである。この中で矢印をつけたピット A，B に注目すると，ピットの中心からコントラストのつよい周縁をもつ六角形の模様が発現しやがては消えていく。このようなプロセスが溶解の進行と共に何度もくり返されるのである。

第7図は，このような転位ピットの成長の様子を時間に対してプロットしたものである。縦軸には，写真から測定された六角形ピットの辺



第6図 二重ピットの形成 (−10°C)
a) 腐蝕液をかけてから43分，b) 49分後，c) 54分後



第7図　転位ピットの成長

と辺の間隔 L がとってある。実線で示した曲線 a, b, c, d は，それぞれ試料温度と腐蝕液の濃度をいろいろに変えたときのピットの成長曲線を示す。これらの勾配から表面に沿っての横方向の腐蝕速度 v_s が求められる。この速度は，腐蝕液の温度と濃度によって変わる。これらの曲線の直線部分より平均成長速度を求め，温度と濃度との関係を示したのが第2表である。

第2表　転位ピットの成長速度

腐蝕液の濃度 (%)	温　度 (°C)	v_A (μ/sec)
3	−10	1.5×10^{-2}
	−15	6×10^{-3}
5	−10	5×10^{-3}
	−15	2×10^{-3}

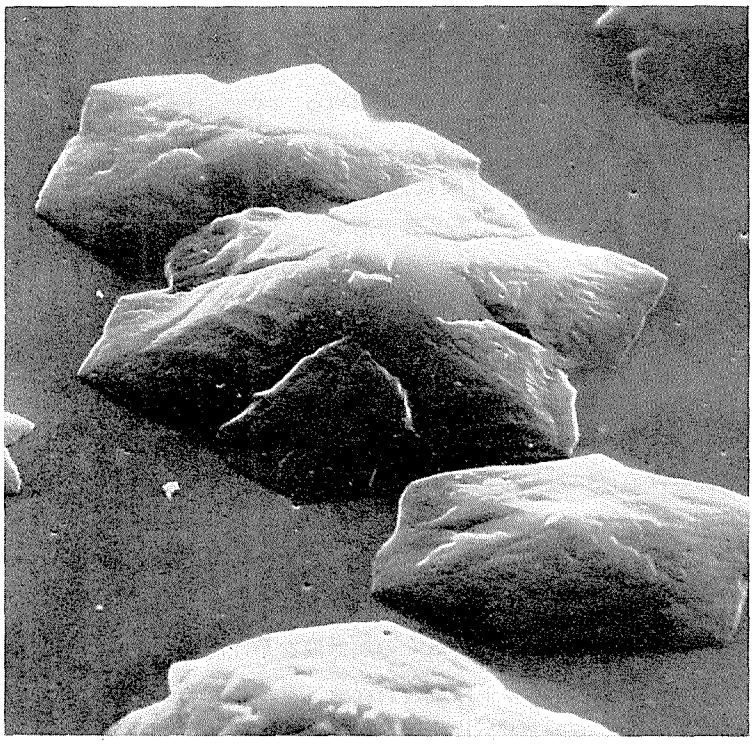
成長速度（腐蝕速度）は温度が低いほど，また腐蝕液の中のフォルムバールの濃度が高いほどおそい。

第7図及び第2表に示した成長速度はピットの横方向の速度 v_s を示しているが，溶解は転位線に沿って垂直方向にも進んでいるので転位線に沿っての溶解速度を知る必要がある。黒岩[2]は氷底面に出来た六角形ピットのレプリカをつくり，ピットの直径と深さの関係を測定した。その結果，深さは直径に対して約4分の1程度であると報告している。これはピットの斜面が底面に対して約 26.5° 傾斜していることを意味している。Gilmann にならって，このエッチ・ピットの斜面は水平方向の溶解速度 v_s と転位線にそう垂直方向の速度 v_d との比によってきまると仮定すれば，$\tan 26.5° = v_d/v_s$ と考えることができる。v_s は与えられているのでこの関係をつかって v_d を求めると，−15°C, 3% の腐蝕液をかけた場合 3×10^{-4} μ/sec となる。

第6図にみられるように，ピットは成長過程で二重ピットとみられるような同心六角のコントラストのつよい模様を示す。この模様はやがて成長していって外側の大きな六角形に追いつき消えてしまう。顕微微速度映画での観察によればこの過程が何度もくり返されるのである。時にはこの内側の六角形が偏心をしたり，スパイラル状の模様になることも観測される。

第7図の曲線 **d** はこの様な二重ピットの外側の六角形の大きさ L の成長（実線）と同心の二重ピットの大きさ l の成長を点線で示した。点線 **e, f, g, h** は，途中から発現したいくつかの二重ピットがどんな速度で成長し，外側のピットに追いついて消失していったかを示している。この内側の六角形の成長速度を点線の勾配より求めると，$5\times10^{-2}\,\mu$/sec（−15°C, 5%）で外側のピットの成長速度より大きい。この内側の六角形の形は，前にもふれた様に必ずしも正六角形ではなく，いびつな形でおこったり，スパイラル状に見える場合もある。結晶成長の理論によると，成長面を移動してゆく分子レベルでのステップが bunching をおこすと光学顕微鏡でも観察可能な厚いステップが形成されることはしばしば報告されている。エッチ・ピットの形成の場合にも，溶解にともなう分子レベルでのステップが bunching を生ずると仮定すれば，ピット斜面に visible なステップが観測されるであろう。

第8図は走査型電子顕微鏡で撮影されたピットのレプリカ写真であるが[10]（この写真ではピットは底面からとび出しているが，実際の氷面では凹んでいる！），図にみられるように，斜面の上に厚いステップが観察されている。しかし六角の陵と陵との間にはさまれた三角形のピラミッド面の中央部には高い突起（写真では堀れこみ）が観測されるので，溶解のプロセスは決して単純ではないことがわかる。なお，この写真は著者の一人がすでに発表した走査型電子顕微鏡による氷の蝕像の研究[10]より転載したものである。

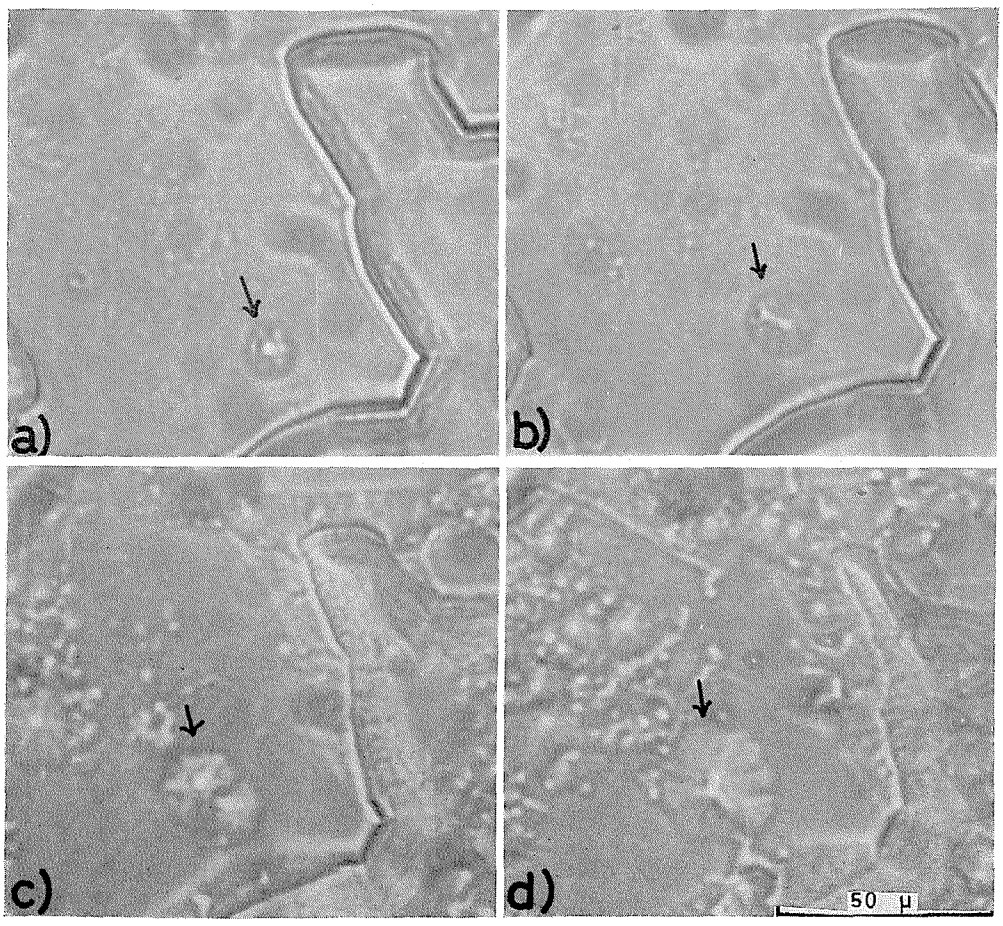


第8図　走査型電顕による転位ピット（レプリカ膜）　×3000

5) 転位ピットの分裂

転位ピットの成長中にみられる興味ある現象として，ピットの分裂と合体がある。第9図で，a)は腐蝕液をかけてから15分後，b), c), d)はそれぞれ25分，38分，60分後に撮影された同じ視野の腐蝕写真である。図中，矢印で示した一個のピットに注目しよう。このピットは10分後には分裂を開始し，38分後には完全に二個のピットに分裂したが60分後には写真dに示すごとく合体した。分裂は第9図c)の写真のようにはっきりと2個に分裂する場合もあるが，また第6図の写真a)の右側の蒸発ピットのなかで成長しつつあるピットのように，連続的に細長く引きのばされるように分裂する場合もある。

第10図は，このような二通りの分裂ピットのスケッチを示す。a)は第9図の矢印で示したピットの分裂の場合，b)は第6図の場合である。氷の中では，転位線が網目状につながっていると考えると一本の転位線にそって溶解が進んでいる間はピットが一個であるが，溶解が進んで二本の転位線の結合部に達すると，その以後は溶解がそれぞれの転位線にそってすすむこ



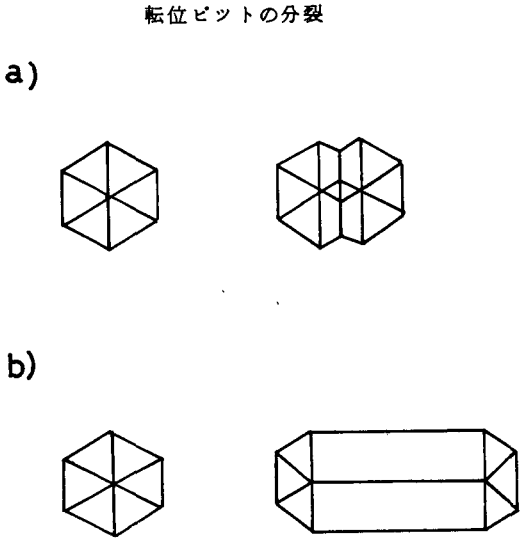
第9図　転位ピットの分裂，合体（−10°C）

a）腐蝕液をかけてから15分後，b）25分後，c）38分後，d）60分後

とになり，ピットは二個に分裂するという推定も可能である。

6) 蝕溝形成に対する焼鈍の効果

以上の実験で，試料にとくに力を加えていないにもかかわらず試料表面に，転位の露頭が動いたあとが腐蝕されたと考えられる細長い蝕溝が観測されたことは，大変興味あることがらである。われわれがこれまで使用してきた試料は，最初述べたように，水の凍結によって作った氷を表面研磨してのち，−5°C で3日間焼鈍し，そのうえに蒸発ピットを作って平らで清浄な底面を出して腐蝕したものである。ただ −5°C で3日間の焼鈍では，表面研磨の際に導入されたであろう機械的歪が十分に除去されていなかったという心配がある。この点を調べるため，われわれは，−3°C で19日間焼鈍した氷の底面に蒸発ピットを作り腐蝕してみた。しかしその結果は，特に転位ピットや蝕溝の数や動きがなくなるということはなかった。また，腐蝕直前に試料を −40°C の低温で冷却し温度差にもとづく熱的歪を与えたのち，蒸発ピットをつくり腐蝕してみたが，これまでの試料と同様，ピットの数，蝕溝の移動速度には特に変化を見出すことはなかった。



第10図 転位ピットの分裂のスケッチ

IV. ま と め

氷の底面を，二塩化エチレンにフォルムバールを溶かした液で腐蝕し，底面にあらわれる蝕像のうち，六角形に深くほれこんだピットと，腐蝕の進行と共に運動する細長い蝕溝を，顕微微速度映画法で観測して次のような興味ある事実を見出した。

1) これまで細長い蝕溝は，転位露頭の動きにともない腐蝕がすすみ細長い蝕溝が形成されると解釈されていたが，十分焼鈍された試料でことさら応力を加えなくても蝕溝は動くことが観測された。蝕溝は主として a-軸，又は b-軸方向に移動するが，ある距離直進すると屈曲したり，蛇行したりする。とくに既存の転位ピット近くでは一般に複雑な運動をする。一つの蝕溝の先端が既在の蝕溝に接近すると，反射することもあるが，交叉することもある。

2) 蝕溝の伸長していく速度は，その進路の周囲にある既存のピット密度で異る。ピット密度と温度による蝕溝の移動速度は第1表に示した。

3) 蝕溝が屈曲せず直進する距離，すなわち分節の長さは，既存ピットの少ない領域では 30～40 μ，ピット密度が多い領域では 15～25 μ であった。蝕溝がもとの進行方向に対して屈曲する角度は，ピット密度が小さい領域では 150°, 120°，多い領域では，60°, 90° であった。

4) 蝕溝の伸長速度は，その先端が既存のピットや蒸発ピットの周縁に接近するとおそくなるし，直進しつつある先端が屈曲点に近づいてもおそくなる。ところが他の蝕溝と衝突せず反射されると加速されるようにみえる。蝕溝の移動を転位露頭の運動と考えるとこのような現象は，転位同志の相互作用と解釈することができる。

5) 孤立している六角形ピットの直径の成長は，温度，腐蝕液の濃度によって異るが，その結果は第2表に示した。

6) 孤立した六角形ピットは成長の段階で二重ピットの形成やピット自身の分裂，または併合をする現象が観測された。

黒岩と Hamilton (1963)[2] は，氷の表面に化学的に腐蝕することによって，ピットをつくることに最初に成功し，これらのピットがほぼ転位ピットとしての要請を満していることを示した。しかし，もっとも確実な験証は，かつて Gilmann と Johnston が，LiF[11] で示したように，応力下でのピットの挙動を調べてみることである。著者の一人と河村[6] は，曲げ応力をこうむっているうすい氷の単結晶の底面を腐蝕し，転位ピットや蝕溝の挙動を調べた。その結果応力状態にある結晶底面では転位ピットの濃度は大きく，蝕溝の数も増加するということを報告している。今回のわれわれの顕微微速度映画法による観測によれば，外力のかかっていないしかも注意して残留歪を除いた単結晶試料においても，上に述べたような蝕溝の移動が観測されたのである。氷の底面に露頭をもつ転位は，非底面上にある転位である。氷の容易なこり面は底面であるから，非底面にある転位を動かそうとすると，一般に大きな応力を加える必要がある。底面上での蝕溝の移動を非底面にある転位の露頭の運動として解釈すると，応力のかかっていない，しかも残留歪も除去されている氷の試料においても蝕溝が移動するという観測事実とは大きなむじゅんを生ずるわけである。したがって腐蝕面上での蝕溝のみかけの運動は，単純な腐蝕過程にともなう現象として考えた方が良いかもしれない。底面上で，腐蝕の進行と共に六角形のピラミッド状に深くほれ込んでいく動かないピットは，かつて Truby[12] が，1955年に電子顕微鏡で見出した転位コアーの底面に於ける露頭が，溶解されているのだと解釈することもできる。また，蝕溝のみかけの移動は，底面上，または底面に近く小さい角度で傾いて存在している転位コアーが，腐蝕によって一方の端から順次に溶解して蝕溝を形成していくのと解釈することも可能であろう。また第10図に示したようなピットの分裂と合体も，氷の内部で適当な転位コアーのネットワークを仮定すると説明が可能である。いずれにせよ，より詳しく正確な解釈は，なお将来の研究に待たねばならない。

V. 文　献

1) Schafer, V. J. 1950 A new method for studying the structure of glacier ice. *J. Glaciol.*, **8**, 441–442.

2) 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.

3) Bryant, G. W., and Mason, B. J. 1960 Etch pits and dislocation in ice crystals. *Phil. Mag.*, **5**, 1221–1227.

4) Muguruma, 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) 河村俊行・黒岩大助 1970 曲げにともなう氷の底面ピットの挙動. 低温科学, 物理篇, **28**, 63–72.
7) Higuchi, K. 1958 The etching of ice crystals. *Acta Metal.*, **6**, 636–642.
8) J. Muguruma 1962 Electron microscope study of etched ice surface. *J. Electron.*, **10**, 246–250.
9) 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**, 25–27.
10) Kuroiwa, D. 1969 Surface topography of etched ice crystals observed by a scanning electron microscope. *J. Glaciol.*, **8**, 475–483.
11) Gilman, J. J. and Johnston, W. G. 1962 Dislocations in lithium fluoride crystals. *In* Solid State Physics, **13** (F. Seitz and D. Turnbull, *ed.*). Academic Press, New York and London, 147–222.
12) Truby, F. K. 1955 Hexagonal microstructure of ice crystals grown from the melt. *J. Appl. Phys.* **26**, 1416–1420.
13) Price, P. B. 1960 Pyramidal glide and formation and climb of dislocation loops in nearly perfect zinc crystals. *Phil. Mag.* **5**, 873–886.
14) Price. P. B. 1961 Nonbasal glide in dislocation-free cadmium crystals. I and II. *J. Appl. Phys.*, **32**, 1746–1757.

Summary

In our experiment, a clean basal plane of ice produced by the slow evaporation was used as an etching surface. The etching process of ice was observed by the use of time-lapse cinematography. When a suitable etchant, 3～5% solution of formvar in ethylene dichloride, was applied to the basal plane of ice, many hexagonal pyramidal etch pits began to grow with time. Etch channnels often commenced to devlop from the hexagonal etch pits and moved on the basal surface. When an etch channel ceased its movement, a hexagonal etch pit was created at the each site of a terminal of the etch channel. Etch channels have been interpreted as trails of the movement of the emergence of dislocation lines moving slowly under the action of local stresses. However, in our expeirment, movement of etch channels was observed in spite of the fact that ice specimens were not subjected to any deformations.

Density of hexagonal pyramidal etch pits produced on the basal plane of ice was $3\times10^4/cm^2$～$5\times10^5/cm^2$. The average velocity of the movement of each channel was found to be approximately $5\sim7\times10^{-2}\,\mu$/sec at $-10°C$, $2\sim3\times10^{-2}\,\mu$/sec at $-15°C$ and $1\times10^{-2}\,\mu$/sec at $-18°C$.

The movement of etch channels became slow when they were passing through more higher density domain of hexagonal etch pits than lower density region of them. When a moving etch channel encountered some obstacles, it changed the direction of movement along the a- or b-axis. A linear distance which one channel moves without any changing its direction is considered to be a mean free path of the movement. The length of the mean free path of etch channels thus defined was found to be $15\sim25\,\mu$ in the domain of $5\times10^5/cm^2$ of hexagonal etch pits, $30\sim40\,\mu$ in the domain of $3\times10^4/cm^2$.

According to a careful inspection of the movement of etch channels, when the front of a moving etch channel approached to some obstacles where the channel has to change

its original moving direction, its velocity was reduced. It was also observed that, when a moving etch channel encountered the other etch channel, reflection occurred there and its speed was accelerated. The observed velocity change was $6.5^{-2}\times 10\,\mu$/sec before the reflection and $1.4\times 10^{-1}\,\mu$/sec after the reflection at -15°C. Sometimes, etch channels intersected with other etch cnannels, but velocity change was not observed.

The rate of growth of a hexagonal etch pit depends upon the temperature of etchant if the density of etchant was kept at constant. The rate of growth of etch pits was $5\times 10^{-2}\,\mu$/sec at -10°C, $2\times 10^{-2}\,\mu$/sec at -15°C. The following interesting phenomena were observed: a step-like structure was often nucleated at the center of the hexagonal etch pit and developed along the slope of the etch pit. The nucleation and development of a step-like structure were repeated during the growth of the etch pit. Sometimes, one etch pit splitted into two hexagonal etch pits and again united together.