HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	X線による氷の結晶欠陥の研究
Author(s)	水野, 悠紀子
Citation	低温科學. 物理篇, 31, 17-31
Issue Date	1973-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18217
Type	departmental bulletin paper
File Information	31_p17-31.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Yukiko MIZUNO 1973 Studies on Ice Crystal Imperfections by X-Rays. I. *Low Temperature Science, Ser. A, 31.* (With English Summary p. 29)

X線による氷の結晶欠陥の研究 I*

水野悠紀子
(低温科学研究所)

(昭和48年9月受理)

I. まえがき

氷の結晶欠陥のX線による研究はここ数年多くの研究者によっておこなわれてきた。W. W. Webb[1]によって最初に氷の転位が直接観察されたのに続いて，東，福田，小黒およびJonesらによる一連の研究の結果，塑性変形と転位の挙動[2),3)]，結晶生長と転位[4),5)]の関係，不純物の影響[6),7)]などが明らかにされてきた。

しかしLang法では観察される結晶面が特定の格子面に限られるため，種々の結晶面の回折像を同時に観察することができない。

この実験は，近年考案された拡大ラウエ法[8)]により，種々の結晶面を同時に観察しながら塑性変形にともない各回折斑点の内部構造がどのように変化するか，また結晶面相互の関係がどのようになっていくかを調べるために行なったものである。

一定荷重で引張り変形をおこないながら，拡大ラウエ法によるX線ラジオグラフを得た。その結果，多くの試料で荷重をかける以前に，中谷[9)]の単元層に相当すると思われる平行な縞模様が斑点の内部に観察された。縞の数と倍率とから，その間隔はおよそ40～50 μ 以下であることが解った。その中のあるものは変形にともなってますます明瞭に現われるものもあるが一方消えてしまうものもあった。このことは，変形を与えなくても氷の結晶には，底面に平行な不連続な構造が潜在していることを示すものと思われる。斑点の位置の変化が認められない程度の微小変形でも，その内部には変化が生じている事がわかった。今の段階では，個々の転位の挙動と変形の関係は明らかでないが，応力をかけない場合の回折斑点の中に観察された転位が，荷重をかけながら数時間の露出の結果得られた斑点の中には認められなかった。このことは露出時間内に転位が動いてしまって回折に寄与しなかった結果であるといえるだろう。非底面すべりを起こさせると斑点中のSpectral line[8)]は底面すべりの場合とは非常に異なった。そのほか，曲げ変形を与えた場合の小傾角粒界の移動，気泡や夾雑物を含む試料の回折像など拡大ラウエ法で観察したいろいろな格子欠陥について報告する。

II. 実　　験

a) 試料及び実験装置

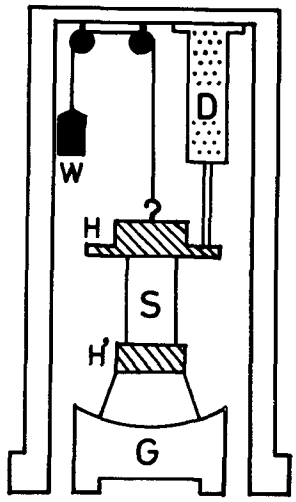
実験に用いた氷の単結晶は，アラスカメンデンホール氷河から採取したもので，腐蝕法で

* 北海道大学低温科学研究所業績　第1276号

調べた結果，転位密度は約 $10^4/cm^2$ のものであった。引張り試験に用いた試料の大きさは，厚さが 1.5 mm で，幅と長さはそれぞれ 8～12 mm と 32～37 mm であったが，両端を試料ホルダーに取りつけた後の結晶の長さは約 25 mm 前後である。単結晶のかたまりから，およそ 15×20×50 mm の氷塊を切り出し，鉋で削った後，表面の傷を取り除くためエチルアルコール，n-ヘキサンで仕上げた。それらの試料を昇華を防ぐためにマイラー膜で包んで 0°C～−5°C の間で数日間焼鈍した。しかし実験はすべて −10°C でおこなった。

試料と試料ホルダーの固定は，0°C の水を注射器で入れ，ゆっくり凍着させる方法でおこなった。試料ホルダーの中には約 1 cc の水が入って凍るために，実験の途中に試料とホルダーの結合が破れることはなかった。

第 1 図は，定荷重引張り装置の模式図である。上の試料ホルダー H は滑車を介して錘 W に連結され，下の試料ホルダー H' はそのままゴニオメーター G に固定されている。上部の試料ホルダー H には変位計 D の先端を接触させるために鍔を付けた。変位計は 0.01 mm の変位まで測定可能である。第 1 図に示した定荷重引張り装置は，そのまま拡大ラウエカメラの上に置くことができる。X 線は，試料の中心に 10° の発散角をもって紙面と直角の方向に入射するようになっている。拡大されたラウエ斑点からは斑点の位置が正確に定まらず，結晶方位を決定することが困難である。したがって，あらかじめ，通常のラウエ写真を撮り，反射面の指数づけは，それをもとに結晶儀[10]によっておこなった。結晶儀による方位決定は，試料が氷という一種類の結晶であるような場合には，標準投影球を 1 度作製するだけでよく，最大 2° 以内の誤差の範囲で正確に，且つ迅速におこなえる。



第 1 図 引張り変形装置模式図
D：変位形，H, H'：試料ホルダー，G：ゴニオメーター，S：試料，W：錘

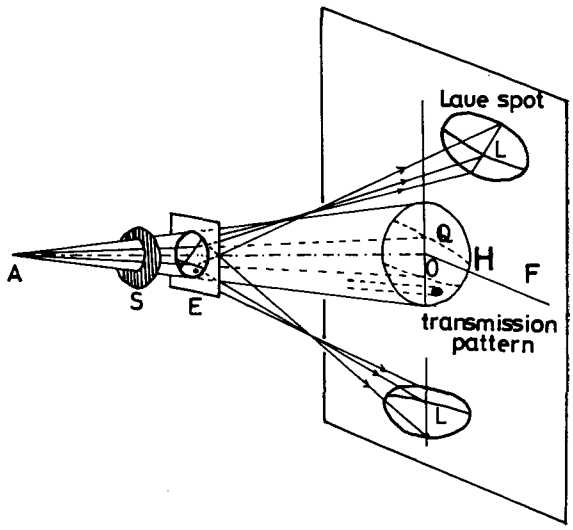
X 線発生装置は，理学電機製マイクロフレックスを使用した。特に拡大ラウエ写真の場合には，倍率を上げるためにターゲットと試料との距離を近づける必要があるので，透過型ターゲットを用いた。そうすると，ターゲットと試料の間隔は通常 15 mm である。この時試料とフィルムの距離を 75 mm にすれば 5 倍に拡大された斑点になる。管電圧，電流がそれぞれ 50 kV, 200 μA のとき，ターゲット上の焦点サイズは直径約 20 μ であるが，実際には，ターゲット前面に取り付けられた 10 μ の穴を通って X 線が発射される。フィルムはサクラ X 線フィルム R-type 又は Fuji ソフテック FG フィルムを使用した。回折斑点を得るための露出時間は 2 時間半～3 時間であるのに対して，中心部分の透過像はビームストッパーを数秒間取り除くだけで十分であった。

b) 拡大ラウエ法

拡大ラウエ法は，X 線 *spectral line* を有するラウエ斑点と，中央の透過 X 線像とを微小焦点から発する X 線を使って 1 枚のフィルム上に同時に記録する方法である。ラウエ法は通常，結晶方位を決める方法として使われ，その場合には斑点の位置だけを問題にするためコリメー

ターで集束したX線を用いる。

しかし発散したX線を用いてラウエ写真を撮ると，広い面積を持つラウエ斑点が得られる。この拡大された斑点内には，反射面の格子欠陥にもとずく微細構造が認められる。Lang法が特定の反射面の転位を観察するのに対して，この方法は1枚の写真に種々の異なる反射面の回折像とX線照射を受けた部分の透過像を得ることができる。この方法の幾何学的関係を第2図に示した。Aはターゲット上の焦点の位置，Sはスリットで，この実験では発散角10°のものを使った。Eは試料，Fがフィルム面である。斑点の中に見られる線Lは特性X線による回折線(*spectral line*)で通常K_α線とK_β線による2本が観察される。中央の透過像Hの内部には，これに対応したぬけ上がり線(*shadow line*)が現われる。したがって*spectral line* Lと*shadow line* Qとはほとんど平行である。この*spectral line*の構造は結晶の完全性を調べる上では非常に重要であり，藤原らは*spectral line*がジグザグに屈曲する現象とモザイク構造とが対応することを指摘した[12]。試料Eと透過像Hの中の黒い点は，夾雑物や大きな空洞などである。またラウエ斑点の下地の中にも転位や小傾角粒界等も記録される。

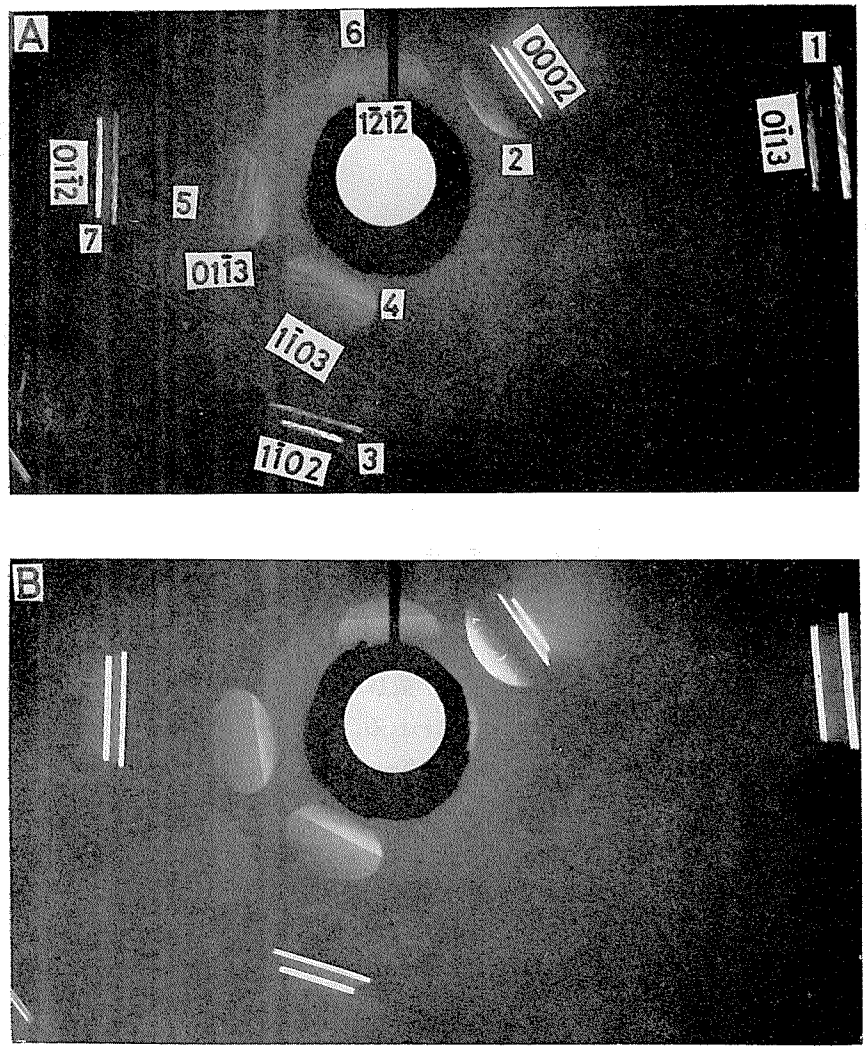


第2図　拡大ラウエ法の原理図。A, S, Eはそれぞれ X 線源，スリット，試料である。斑点内の実線は*spectral line*を表わし，透過像Hの中の点線はそれに対応する抜け上がり線である。黒点は気泡や夾雑物である

III. 実験結果

a) 単元層の観察

第3図**A**は，拡大ラウエ写真の全体像である。引張り試験装置にとりつけた状態でまだ応力はかけていない。回折斑点の指数は図中に記入した。斑点2, 4, 5, 6には平行な縞模様が見られる。この縞の方向と回折斑点の指数の関係を調べてみると，興味ある結果が得られた。斑点2は(0002)による反射，すなわち底面の反射である。それに対して縞の方向はほとんど平行である。同様に斑点4, 5, 6についても縞の方向と回折斑点の間の角度を測定してみるとそれぞれ約30°, 30°, 60°となった。氷のc軸とa軸との比c/aを1.63として(0001)面と2, 4, 5, 6の回折斑点を与えた格子面との角度を求めると，斑点2を与えた(0002)とは当然0°であり，4, 5の$\{10\bar{1}3\}$の面とは32.2°，斑点6の$(1\bar{2}1\bar{2})$面とは58.6°となる。これは写真から求めた斑点中での縞の方向のなす角度とほとんど一致している。したがって，これらの縞模様は(0002), $(10\bar{1}3)$ $(1\bar{2}1\bar{2})$などの格子面への底面の投影とみることができる。それゆえ，もしも結晶底面に直角な構造が全く一様なものであるとすれば，この様な構造は観察されない筈である。このことから，この縞模様は氷の結晶の底面に平行な，云い換えれば，C軸方向の不連続な構造を反



第3図 A) 引張り変形前に見られた斑点中の平行縞（斑点 2, 4, 5, 6）
B) 0.1% 変形後の拡大ラウエ像，斑点 1, 3, 7 などの濃淡の構造が消えた

影していると考える事ができる。

中谷[9]は氷の単結晶に曲げ変形を与えると，底面に平行な多数のすべり層が生じる事を観察した。その事から，氷の単結晶はC軸方向に紙を重ね合わせたような構造をしているという結論のもとに，これを単元層と呼んだ。また単元層の厚さは一定ではないが，平均として約60μ程度である事を指摘した。先に述べた縞模様が単元層と同一なものかどうかを確かめるために，縞の間隔を測定してみると，写真の上で1 mmの中に平均4～5本あった。写真は約5倍に拡大されているから，実際には40～50μ程度ということになる。このことから縞模様の方向だけでなく，間隔においても中谷の観察した単元層と一致することがわかった。しかし，先に述べたように，この場合，試料には応力がかけられていず，したがって変形もされていない。

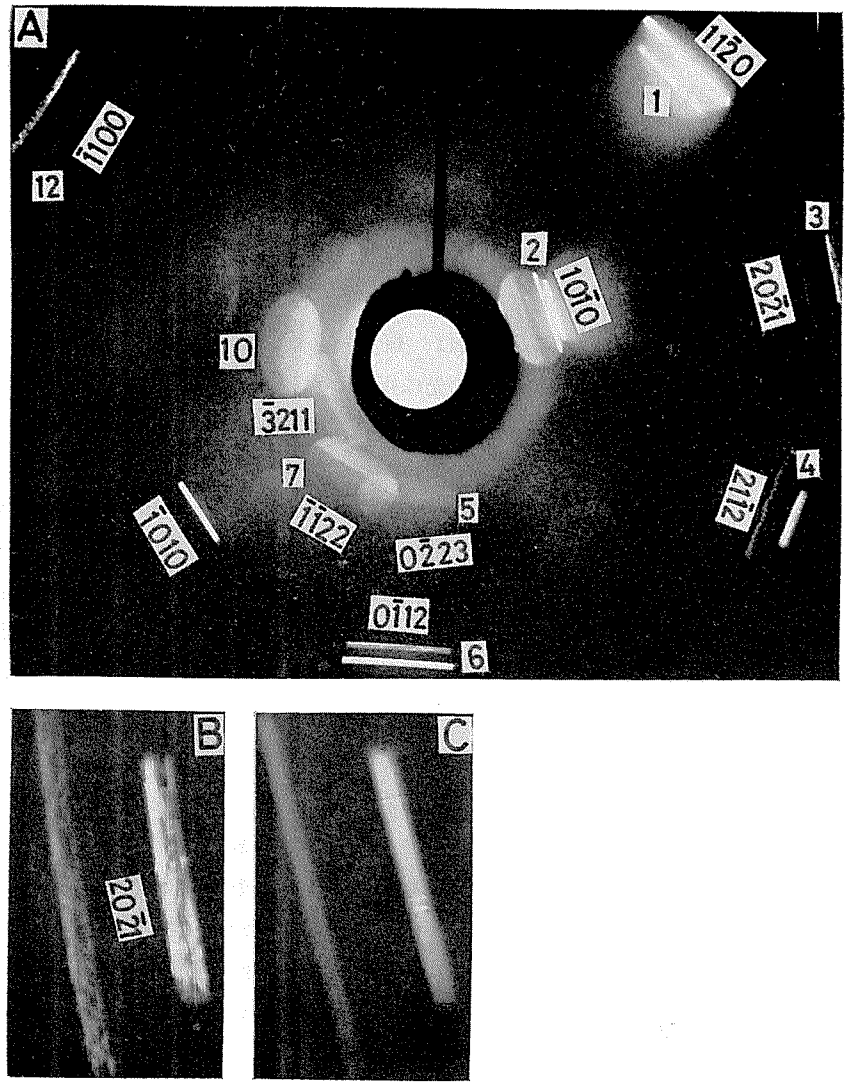
それにもかかわらず，このような構造が観察されるという事は，氷の結晶は，もともと底面に平行な不連続性が内在していることを示している。

単元層は光学的には，わずかに変形を与えた場合に始めて観察することができた。しかしX線的には変形されない結晶の中にも単元層を認める事ができる。

斑点1, 3, 7はそれぞれ，特性X線による回折像で *spectral line* といわれるものである。第3図**A**にみられる *spectral line* はどれも，一様な強度を持つものでなく，濃淡による内部構造を有している。これがどのような種類の結晶欠陥に対応するかは，今のところ明らかでない。この試料はC軸方向が引張りの軸とおよそ60°傾いている。第3図**B**は約0.1%の変形をした後の回折写真である。この程度の変形では，斑点の位置は全く動いていない。しかし各々の斑点の内部には大きな変化が生じた。特に先に指摘した特性X線による回折斑点1, 3, 7にはっきりと表われている。第3図**A**に見られた不連続な微細構造は完全に消えて，ほとんど一様な強度の回折像となった。このことから次のことが考えられる。すなわち，最初特性X線を回折する位置にあった結晶面は，実は，微小面積内では完全にブラックの回折条件を満たしてはいるが，X線照射をうけた面積全体では，回折条件を満たさない部分も含んでいたと言うことができる。この結晶の乱れは転位によるものか，いわゆるモザイク構造であるかは結論できない。しかし藤原の指摘したような *spectral line* の屈曲[12]が認められない事から，転位などの欠陥である可能性は大きい。これについては次の節で述べることにする。いずれにせよ，第3図**B**からは0.1%の引張り変形で，かえって完全結晶に近づいたのではないかと思われる。同様なことは，他の回折斑点の内部構造にも見られる。

b) 転　　位

拡大ラウエ法の特徴の一つとして，一枚のフィルム上に多数の反射面の回折像を記録することが出来るということは，先に述べた通りである。もしも入射方向を適当に選べば，同等な結晶面の組の回折像を同時に2個以上観察することも可能である。第4図**A**は，引張り変形前の拡大ラウエ写真である。反射面の指数は図に示した。回折像の中で斑点2, 7, 10の中には，転位が観察される。同じ組の結晶面の反射が2個以上あるばあい，原則的には転位のバーガスベクトルを決めることができる。この写真の中で，斑点12の中に転位が観察できれば $(10\bar{1}0)$ 面にある転位のバーガスベクトルを決める事ができるが，今の場合，*spectral line* の回折が強くて下地が表われていないために不可能である。斑点1, 3, 4, 6, 12は，いずれも特性X線によって回折されたものである。2本の *spectral line* は K_α 線と K_β 線による回折であるが，いずれも濃淡の微細構造を有している。藤原らは，鉄の結晶のモザイク構造を観察し，*spectral line* のジグザグ模様がそれに対応することを指摘した。更に屈曲の振幅からモザイク結晶間の方位のずれを計算で求めた。しかし，この写真に見られるような *spectral line* の濃淡の微細構造に関しては，まだよくわかっていない。シリコンの単結晶で同様な拡大ラウエ像を撮ると，各斑点の中には転位が観察され，その中の *spectral line* も第4図**A**のそれと同じような微細構造を有していた。このことから考えれば，転位によるものと考える方が妥当であろう。いずれにせよ，モザイク構造のように，小結晶粒間の結晶方位に明瞭な違いがあるような欠陥ではないであろう。



第4図 **A**) 変形前の斑点中に見られた転位網（斑点 2, 7, 10）と微細構造を持つ *spectral-line*
B, C) 斑点 3 ($20\bar{2}1$) 面の反射を拡大したもので，**B** は変形前，**C** は 200 g/cm² の応力下で 2 時間 30 分後のものである。白黒のぬけ上がり線が表われた

この試料は，引張り軸と結晶底面とがおよそ 60° をなす角度でとりつけられたもので，底面すべりを起こしやすい。拡大ラウエ写真で斑点の位置のずれが認められるのは，0.5% 以上変形した場合であった。したがって転位の動きなどを観察する目的では，それ以下の変形領域でなければならない。

200 g/cm² の応力をかけながら，2 時間 30 分の露出を与えて写真を撮ると，第 4 図 **A** で転位網が観察された斑点 2, 7, 10 などには転位が見られなかった。200 g/cm² の応力は，底面上での剪断応力にすると，いまのばあい約 80 g/cm² であった。上に述べた事実は，この時間内に転位が動いて，結晶の外に出てしまったか，露出時間中動いていて，回折に寄与せず一様な強

度のラウエ斑点になったのか，そのどちらかであろう。それと同時に *spectral line* も濃淡の微細構造が消えて一様な強度のものとなった。その一例として応力をかける前後での *spectral line* の変化を比較するために，斑点3の拡大したものを第4図 **B**, **C** に示した。**C** が応力をかけた後のものである。第4図 **C** の *spectral line* の中の白黒の抜け上がりは，ある結晶面で反射されたX線が，再び他の結晶面でも反射される，いわゆる同時反射の結果である。同時反射はまたある方向の入射に対して，同時に Bragg の反射条件を満足する2組以上の格子面による反射であるということができる[13]。消衰効果は，同一格子面によって，抜け上がりや，遠まわり回折が何度も繰り返された事といえるから，完全性の高い結晶ほどこのような現象が見られることになる。底面上の剪断応力にして 80 g/cm^2 という値は，氷の降伏応力よりは，かなり小さい。したがって，転位の増殖による塑性変形を起こすまでには至らない。実際に測定しうるような変位は認められなかった。しかし，*spectral line* も含めて，斑点の内部には転位が動いたと思われる変化が表われた。その結果，非常に小さな応力のもとでは，かえって結晶の完全性が高められることも考えられるということになる。

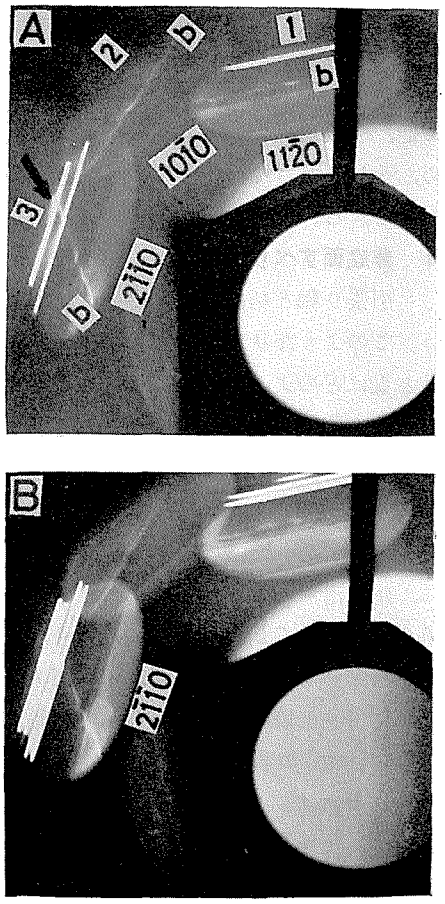
Butkovich と Landauer[14] は低応力下での氷のクリープ実験をおこない，氷のクリープの活性化エネルギーが，空孔の自己拡散エネルギーにほぼ等しいということから，空孔の拡散による塑性変形が起きているということを示した。

その場合には，降伏応力より低応力下では，転位の移動や増殖がおこらないとしていた。しかしこの実験結果は，そのような低応力下でも転位が動いたことを示すものである。

このことから，降伏応力以下では転位の増殖作用はないであろうが，転位の中のあるものを動かすことがあるのではないかと考えている。その結果として，より完全性の高い結晶になることも考えられることである。

c) 小傾角粒界の移動

シャーレに水を入れ低温室でゆっくり凍らせると，その表面にはほとんど結晶底面と平行に伸びた氷の板ができる。このような氷の板を偏光板ではさんで観察しながら，単結晶部分を切り出し，その拡大ラウエ写真を撮った。第5図 **A** がそれである。試料の厚さは約1 mm であった。X線の入射方向はC軸からわずかに傾いている。斑点1と3とは

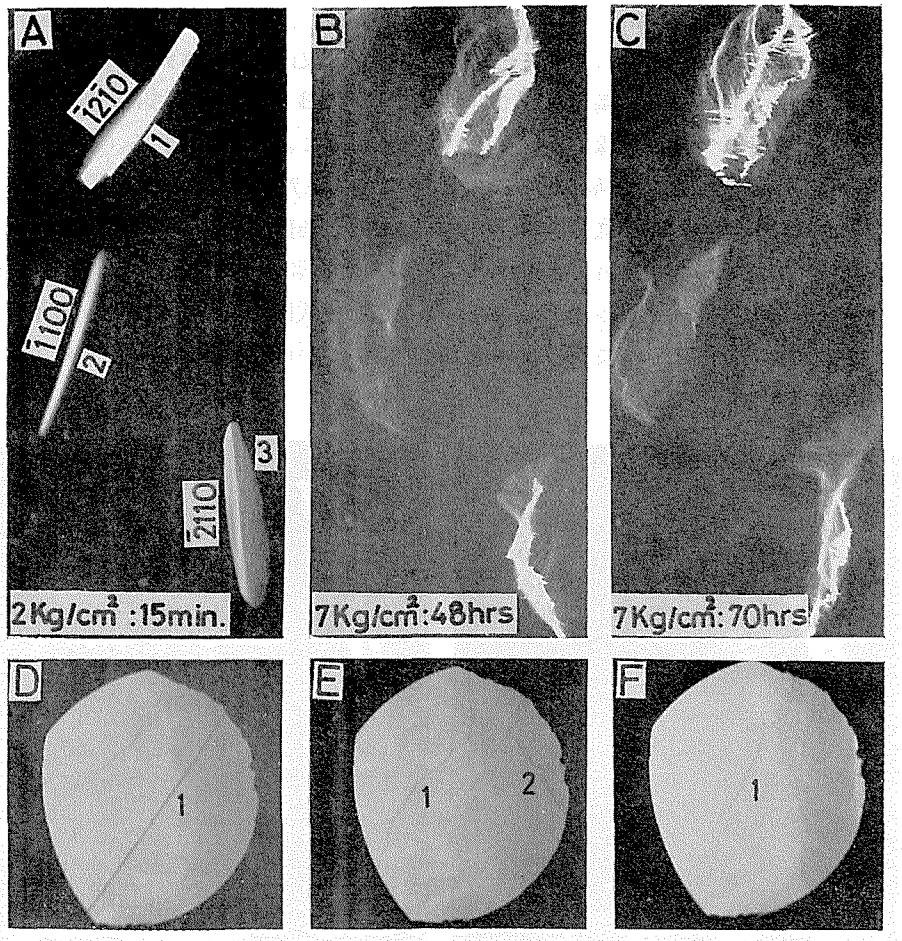


第5図　**A**) 水面氷の小傾角粒界。矢印のところで *spectral-line* が屈曲して2個の結晶粒間にわずかな角度のずれがあることを示している
B) まげ変形をしながら撮った拡大ラウエ斑点。粒界と *spectral line* が動いて2本にみえている

{11$\bar{2}$0} 面による反射で，斑点2は (10$\bar{1}$0) 面の反射である。斑点3には K_α と K_β による2本の *spectral line* が見られるが，矢印のところで屈曲している。bと記した線は小角度粒界であるから *spectral line* はその部分で屈曲していることがわかる。いま，1の斑点を (11$\bar{2}$0) 面の反射とし，2を (10$\bar{1}$0) とすれば，3は (2$\bar{1}\bar{1}$0) 面となる。そうすればこの小傾角粒界は，(11$\bar{2}$0) 面とは平行で (10$\bar{1}$0) 面とは 30° をなし，又 (2$\bar{1}\bar{1}$0) 面とは 60° で交わるような粒界であることが写真から明らかである。この氷板は，中心に直径1 cm の穴のあいた厚さ2 mm のアクリル板の上に接着剤で固定したものである。水で凍着させた場合に，水が凍結する際に氷とアクリル板の間に応力が働らいて転位を生ずることがしばしば観察されたため，上記の方法によった。アクリル板に試料を固定したのは，河村・黒岩[15]の方法で，試料に曲げ変形を与えるためであり，中心に穴をあけたのはX線を透過させるためである。したがって，氷の試料の中心部分は，アクリル板には接着されていないが，他の部分が，アクリル板の曲がりにつれて曲げられる際にこの部分も変形を受けるということを仮定しておこなったものである。変形させながら撮った写真が第5図**B**である。ここでは *spectral line* が動いて K_α, K_β によるものがそれぞれ2本見える他，小傾角粒界bも各々の斑点内で2本に見える。これは数時間露出している間に動き始め，そして停ったものと考えられ，その前後の状態が特に強く回折に寄与したものと考えることができる。

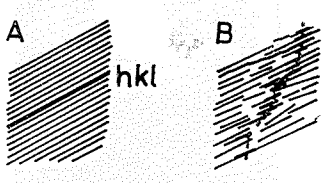
d) 非底面すべりの反射面と透過像

引張り軸と結晶底面とが平行なばあいには，氷の結晶は底面すべりを起こさず変形しにくい。このような状態のもとで引張り応力をかけながら柱面の回折像と全体の透過像とが，時間とともにどのように変化するかを調べた。応力と経過時間とは第6図に示した。この場合の露出時間は25分である。第6図の**A**から**F**までは，それぞれの応力下での拡大ラウエ写真の一部分と，中央の透過像（第2図のH）とを示している。第6図**A**は，2 kg/cm^2 の応力をかけて15分後のものであるが (1$\bar{2}$1$\bar{0}$) 面の *spectral line* の幅が広がって K_α によるものと K_β の回折とが区別できない。このことは実際には結晶底面と引張り軸とが完全に一致していなかったために，底面滑りによる変形を起こしたことを示すものである。この時の変形は約1% であった。第6図**B**は，7 kg/cm^2 の応力をかけてから48時間後のものであるが，変形は約1.4% であった。したがって斑点の位置は第6図**A**の場合とはほとんど変化していない。このことは，試料をとり付けた段階では底面と引張り軸がわずかに傾いていたために底面すべりを起こしたが，変形の結果，底面と引張り軸とが完全に一致したことを示すものであろう。以上のことから，第6図**B**は非底面すべりを起こさせた場合の回折斑点であるということができる。(1$\bar{2}$1$\bar{0}$) 面の反射は，特性X線によって回折された *spectral line* であるが，第6図**A**, **B**を比べると，その形が全く異なっていることがわかる。他の斑点についても同様のことがいえるが，最も顕著なのは，*spectral line* の細かいジグザグ模様と，全体としての弯曲である。それに対して透過像**E**の *shadow line* 1, 2も屈曲している。*shadow line* 2は ($\bar{2}$110) 面の *spectral line* に対応するもので，第6図**A**の写真にはなかったものである。更に同じ応力をかけながら，70時間経過した後の各々の斑点は第6図**C**に示した。**B**の場合と同様に1.4% の変形で，この間全く変形していない。しかし各々の斑点は時間とともに大きく変化したことがわかる。



第6図　**A, B, C**　非底面滑りを起こした結晶の斑点 *spectral line* のジグザグ模様が特徴である
D, E, F　透過像を拡大したもので，それぞれ上の写真と対応している。1, 2は *shadow line* である

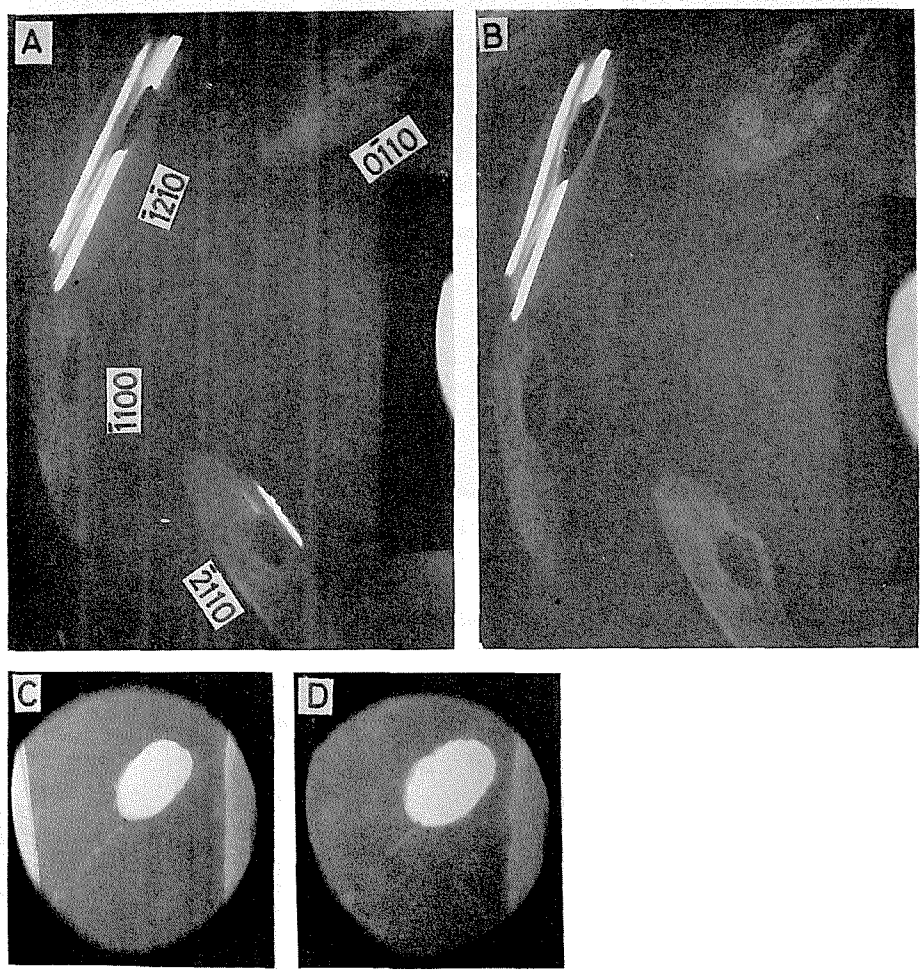
結晶が完全であればある程，特性X線で回折される格子面は1組の平行な結晶の中の特定のものに限定される。したがってこのような結晶の *spectral line* は細く，かつ K_α 線による回折と K_β 線による回折線は分離してみることができる位十分離れている。しかし，この格子面が部分的に変形されている場合には，特性X線は同じ1組の平行な結晶面で回折するのに十分な条件にあっても，X線照射を受けた全体にわたって空間的に満足されていないときには，**B** 及び **C** 図にみられた *spectral line* を期待することができる。このことを模式的に描いたのが第7図である。いま，特性X線による回折条件を満たしている一組の平行な結晶面 (hkl) があるとする。結晶が完全であれば，X線照射を受けた全体



第7図　**A)** 特性X線の回折条件を満たす1組の結晶面
B) (hkl) 面が歪の結果，部分的にしか特性X線の回折条件を満たしていない。点線で連いだところがそれである

にわたって (hkl) と記した結晶面で回折される。しかし，歪をうけた結晶では，も早 (hkl) 面はX線回折にあずかる全領域で平行性が保たれていないか，又は，破壊されている。それ故，もしも微小部分でのみ回折条件が満足されていれば，第7図**B**に示したように，多数の (hkl) 面が，空間的に一部分ずつ特性X線の回折を満足するということも考えられる。それらを連ねたものが第6図**E**, **F**の屈曲した *shadow line* となって表われたのではないかと思われる。

前[16]は，{10$\bar{1}$0} 面だけが非底面すべりを起こすような条件のもとで引張り実験をおこなった結果，底面内に空洞が形成され，それが 〈11$\bar{2}$0〉 方向に並ぶことを観察した。第6図**B**, **C**に見られた *spectral line* の細かいジグザグ模様が第7図の模式図に示したように，格子面が部分的に切断されたと考えることもできる。格子面破壊の1つの可能性として，空洞の形成と関係があるように思われる。

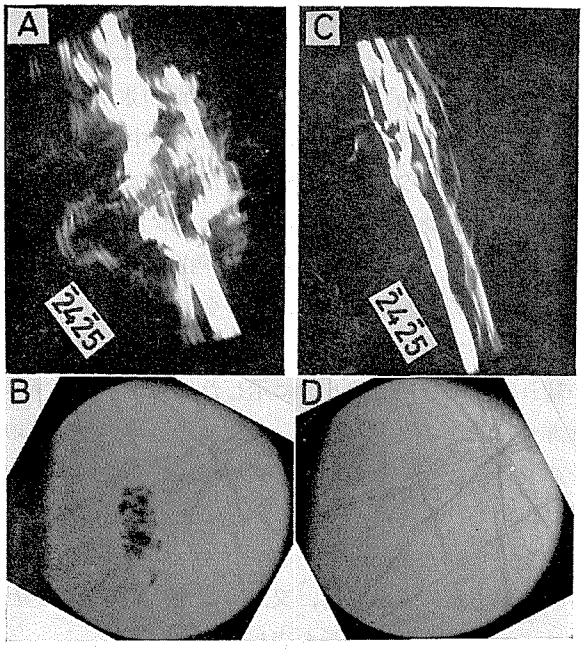


第8図 **A**) 気泡を含んだ試料の拡大ラウエ斑点
B) 変形後のもの，気泡だけが引き延ばされた
C), **D**) 変形前後の透過像。白いところが気泡で，長径約 1.5 mm である

e) 気泡及び夾雑物

気泡や夾雑物がそのまわりの結晶構造を大きく変えていることは容易に予想できることである。気泡の格子面への影響を観察すると同時に，それに引張り応力をかけた場合にどう変化するかを調べるために，気泡を含む試料を非底面すべりを起こすようにして，拡大ラウエ像を撮った。第8図**A**にその一部の回折斑点を示した。Cは中心の透過像で，白く見えるのが気泡である。気泡の長径は約1.5 mmであった。$(\bar{1}2\bar{1}0)$面が特性X線による回折をうけたことがわかる。この場合，引張りの方向が$[21\bar{3}0]$の方向であった。第8図**B**は，5.5 kg/cm^{2}の応力を2時間かけた後のものである。引張りの影響は，気泡が引き延ばされたということ以外には，同じ非底面すべりを起こさせた場合の第6図**B**, **C**のような顕著な変化は見られなかった。このばあい，気泡によって，ほとんど応力緩和がなされたためであろう。この試料は氷河氷であった。この写真からも明らかなように，気泡の囲りが他の部分と構造的に特に違っているようなことは認められなかった。しかし，$\{10\bar{1}0\}$面の反射の中には，気泡のまわりの1点から発したと思われる欠陥の列が見られた。

第9図は，結晶粒内に小さな夾雑物を含んだ試料の$(\bar{2}4\bar{2}5)$面の回折斑点（**A**, **C**）と中心透過像（**B**, **D**）とを，それぞれ夾雑物がX線の照射領域にある場合と，それから約5 mm離れた場所でのものである。試料は南極氷床のボーリングコアーから取ったものである。透過像の直径はこのばあい5 mmであるから，数100 μの小さな夾雑物が多数かたまって結晶粒の中に存在していることがわかる。勿論，光学的には単結晶であった。第9図**A**と**C**とを比較すると，夾雑物を含んでいる部分とそうでない部分の同一結晶面の乱れの度合を知ることができる。第9図**C**の*spectral line*の乱れは，完全結晶に近いばあいのそれとは大きく異なるが，**A**図よりは乱れの少ないことを示している。透過像の中の*shadow line*からもその違いを知ることができる。夾雑物の近くでは，特性X線を回折する結晶面が同一の組のものではあるが，空間的には異なった部分で回折されている。



第9図　夾雑物を含んだ試料の回折像と透過像

A, **B**はそれぞれX線照射領域に夾雑物があるばあいの斑点と透過像で，**C**は夾雑物から約5 mm離れた部分から得られた斑点である。**D**はその時の透過像である。**B**に見られた黒いかたまりが夾雑物である

IV. ま と め

ラウエ法は，本来結晶方位を決める有力な方法として使われ，X線回折に於ては最も古く，なじみの深いものである。この場合，斑点は位置を示す

だけの意味しか持っていない。もちろん，塑性変形にともなう星形図形 (Asterism) や，斑点の分離などは以前から知られていた。

しかし，微小焦点X線発生装置からの発散X線を使って拡大されたラウエ斑点の中に，結晶のさまざまな欠陥を直接観察することは，近年開発された拡大ラウエ法によって，はじめて可能になったといえる。原理は**II**章で述べたように極めて簡単であるが，回折像である多数のラウエ斑点と，透過像の二つから情報を得ることができるという特徴を持っている。

この実験は，結晶の内部でどのような変化が起きた時に塑性変形が生じるのかということを，回折斑点の内部構造の変化と関連させて調べることを目的としたものである。フィルムと試料との距離を7.5～8 cmとしたばあい，0.5% 以上の変形を与えると斑点の位置が動いて観察されたため，主な実験は，斑点の位置は動かずに，内部構造だけが変化するような微小変形領域でおこなった。

応力を与えていない試料の回折斑点の内部に平行な縞模様を観察した。その平行縞の方向は結晶面によって異っていたが，回折斑点の指数と縞の方向のなす角度は，それらの結晶面と底面 (0001) の交わる角度と等しいことがわかった。このことから，平行な縞模様が，結晶底面に平行で，主軸の方向に不連続な構造であることが明らかになった。更に縞の間隔は40～50 μで，中谷の指摘した単元層と同一のものと考えることができる。しかし，変形前の試料の中にすでに単元層が見られたということから，氷の結晶には，底面に平行な不連続な構造が潜在しているということができる。

特性X線によって回折された結晶面は，特に強い回折線，すなわち *spectral line* を生じる。第4図**A**に示したように，変形前の氷の回折像の *spectral line* は濃淡の微細構造を示していた。同じ写真の中の別な回折斑点の中に転位網が観察されることから，この微細構造は転位に関連したものであると結論した。また氷の降伏応力よりもかなり小さい引張り応力を与えると，転位が動いて応力のない場合よりも完全性の高い結晶になるのではないかと思われる結果が得られた (第4図**B**, **C**)。回折角度の違いを生じるようなモザイク構造は，*spectral line* の屈曲になって表われることが他の金属で明らかにされたが，氷の結晶で観察された濃淡の微細構造については明らかになっていない。更に非底面すべりを生じた試料の柱面の *spectral line* の乱れを観察した。第6図に示したように，底面すべりによる塑性変形の際にみられたものとは非常に異なったものであった。非底面すべりの際の空洞形成と関連があるように思われる。その他，夾雑物や気泡を含む試料についても調べたが，特に大きな結晶欠陥を含むものについては，中央の透過像の *shadow line* が非常に有効である。これは吸収の少ない氷のばあいの特徴の一つと云えるだろう。

実験を進める上でも，又，この報告を書くにあたっても，若浜五郎教授の指導を受けた。ここに心からの感謝の意を表します。

文　献

1) Webb, W. W. and Hayes, C. E. 1964 Dislocation in ice. *Material Sci. Center Rept.*, **248**, 8 pp.

2) Webb, W. W. and Hayes, C. E. 1967 Dislocation and plastic deformation of ice. *Phil. Mag.*, **16**, 909-925.
3) Fukuda, A. and Higashi, A. 1969 X-ray diffraction topographic studies of the deformation behaviour of ice single crystals. *In* Physics of Ice (N. Riehl, B. Bullemer and H. Engelhardt, *ed.*) New York : Pleum, 239-250.
4) Higashi, A. Oguro, M. and Fukuda, A. 1968 Growth of ice single crystals from the melt, with special reference to dislocation structure. *J. Crys. Growth*, **3**, 728-732.
5) Jones, S. J. 1970 X-ray topographic evidence for prismatic dislocation in ice. *J. Appl. Phys.*, **41**, 2738-2739.
6) Oguro, M. and Higashi, A. 1971 Concentric dislocation loops with [0001] Burgers vectors in ice single crystals doped with NH_3. *Phil. Mag.*, **24**, 713-718.
7) Jones, S. J. 1973 X-ray topographic study of dislocation in pure and HF-dopedice. *Phil. Mag.*, **27**, 457-472.
8) Fujiwara, T. 1963 New method for taking X-ray radiograph divergent X-ray method. *Memo. Defense Acad.*, **2**, No. 5, 127-145.
9) Nakaya, U. 1958 Mechanical properties of single crystal of ice. *SIPRE, Res. Rept.*, **28**, 44 pp.
10) 吉田卯三郎 結晶儀について. 岩波講座, 物理学, 科外特殊科目, 411-426.
11) Fujiwara, T. 1968 Divergent X-ray method in principle, technique and application. *Memo. Defense Acad.*, **3**, No. 1, 9-38.
12) Fujiwara, T. and Dohi, S. 1963 Mosaic structure and virgin slip in iron single crystal plates. *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1763-1774.
13) 三宅静雄 1969 X線の回析. 朝倉書店, 316-320.
14) Butkovich, T. R. and Landauer, J. K. 1960 Creep of ice at low stresses. *CRREL Res. Rept.*, **73**, 6 pp.
15) 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.
16) Mae, S. 1968 Void formation during non-basal glide in ice single crystals under tension. *Phil. Mag.*, **18**, 101-114.

Summary

Crystal imperfections in ice, such as dislocations, elementary layer structures, small angle boundaries and so on, were studied by the use of the Divergent X-ray technique, which has recently been developed by Fujiwara and others[11),12)]. In this device, diffraction patterns (Laue spots) as well as transmission patterns, from a single crystal are enlarged in a great degree on a X-ray radiogragh, and crystal imperfections can be detected in each of the spots as fine structures as seen in the broad spots in Figs. 3 and 4. The divergent X-ray technique also offers advantages for obtaining detailed information about various crystalline aspects of the entire body of a specimen at a time, because each spot on a single X-ray photograph offers reflections of different kinds of crystal defects in various crystallographic planes. A schematic diagram for this method is shown in Fig. 2.

A divergent white X-ray beam from a micro-focus X-ray tube, A, through a circular slit, S, is diffracted by a thin plate of ice single crystal, E, and enlarged Laue spots (broad Laue spots) are obtained on a X-ray film, F. A transmission pattern is obtained at the centre of the film by an exposure for a few seconds. Double bright "spectral lines", L, in a diffraction pattern from characteristic X-rays (K_α and K_β), are observed

in some of the broad Laue spots, and the corresponding decrease of X-ray intensity is observed in a transmission pattern as the dark "shadow lines", Q, which are generally parallel to the spectral lines, L.

Most of the ice used in the present experiment were cut out from a large single crystal of ice brought from the Mendenhall Glacier in Alaska.

Fig. 3 shows a typical example of a divergent X-ray diffraction pattern from a single crystal of ice. A number of parallel thin stripes are seen in the the four broad Laue spots labelled 1, 4, 5 and 6. The directions of the stripes in each spot have a definite relationship to the indices of the corresponding diffraction planes. It was shown by the use of the relationship that the directions of the stripes are parallel to the intersections between the crystallographic basal planes and the diffraction planes. These stripes must, therefore, be the reflections of the layered plane defects parallel to the basal planes in the ice crystal. The distance between the neigebouring plane defects was found 40～50 μ. Nakaya[9] observed elementary layers of 60 μ in thickness parallel to the crystallographic basal planes in his bent ice crystals. The stripes observed in the present experiment may correspond to the boundary layers between Nakaya's elementary layers. It should be noted in our experiment that the plane defects were observed layer by layer in the ice crystals which had never been subjected to any deformation.

Dislocation density in any crystal generally increases when it is deformed. In our experiment, however, dislocations in an ice crystal disappeared when it was subjected to a very small deformation. The apparatus used in the experiment is schematically shown in Fig. 1. The ice plate, S, fixed to the gonio-head, G, was pulled up by a weight through a string, and the extension was measured by the displacement-meter, D. Fig. 4 **A** shows the divergent X-ray radiograph of the ice just before the extension, in which dislocation networks are observed in the three broad Laue spots labelled 2, 7 and 10. These dislocations completely disappeared after an extension of 0.1% was made under a resolved shear stress of 80 g/cm^2.

Another remarkable change was found in diffraction patterns before and after a small extension. Somewhat disturbed fine structures observed in the spectral lines before the extension, as shown in the spots labelled with 1, 3, 4, 6 and 12 in Figs. 4 **A** and **B**, completely disappeared after the extension of 0.1% as shown in Fig. 4 **C**. The brightness of the spectral lines became uniform, black and white lines appeared crossing over the spectral lines. These black and white lines in the spectral lines might have been caused by the simultaneous reflection in a perfect crystal as Fujiwara suggested in his paper.

It should be emphasized that the dislocation networks disappeared and the spectral lines became uniform after a small extension, which strongly suggests that an ice crystal attains higher perfection by a small deformation under a low stress.

A small angle grain boundary was observed in each Laue spot labelled 1, 2 and 3 as a slightly curved line "b" in Fig. 5 **A**. When the ice was slightly bent, the images from the small angle boundary as well as the spectral lines became doubled as shown in Fig. 5 **B**, which indicates that the boundary moved during the bending.

The diffraction pattern from a non-basal gliding ice was examined. Figs. 6 **A** and **D** respectively show part of a diffraction pattern and a transmission pattern, where line

1 in the former is complementary to line 1 in the latter. When a family of diffracting planes which reflect a characteristic X-ray is not distorted, the spectral lines as well as the shadow lines are recorded as straight lines. These straight lines became zigzag, heavily curved or broken during the non-basal gliding as illustrated in Figs. 6 **B** and **E**.

This strongly suggests that the mutual misorientation and partial fault are produced in a family of crystal planes which satisfy the condition of reflection of characteristic X-rays as illustrated in Fig. 7.

Diffraction and transmission patterns from a single crystal of ice containing an air-bubble and from a single crystal of ice containing rock fragments were also examined.

Fig. 8 **A** shows the broad Laue spots diffracted from an ice lattice close to an air-bubble of 1.5 mm in its long dimension whicn is also clearly seen in the transmission pattern (Fig. 8 **C**) as an ellipse-like image. Figs. 8 **B** and **D** illustrate the corresponding X-ray photographs taken after 4% extension of the ice. No remarkable difference was found in the fine structures and the spectral lines between these spots before and after the deformation. This may suggest that an air-bubble does not produce a remarkable distortion around it.

Fig. 9 **A** shows the $(\bar{2}4\bar{2}5)$ broad Laue spot diffracted from ice containing rock fragments which are seen in the transmission patters in Fig. 9 **B**. The spectral lines in the Laue spot is heavily disturbed, which indicates that crystal lattice is strongly distorted by the rock inclusion. The spectral lines diffracted from the portion located 5 mm apart from the fragments is shown in Fig. 9 **C**, which are not very much distorted by th rock frament as compared with those in Fig. 9 **A**.