



Title	純氷およびKC 1 を含む多結晶氷の破壊強度（序報）
Author(s)	小川, 潔典; OGAWA, Kiyonori; 黒岩, 大助 他
Citation	低温科学. 物理篇, 36, 1-9
Issue Date	1979-03-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18351
Type	departmental bulletin paper
File Information	36_p1-9.pdf



純氷および KCl を含む多結晶氷の破壊強度 (序報)*

小川 潔 典

(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 53 年 10 月受理)

1. 緒 言

多結晶氷の変形・破壊に関する問題は 1950 年代よりさかんに研究されてきた。Glen¹⁾ は氷河の流動を研究するため多結晶氷を圧縮し、歪速度と応力の関係から流動則を求めた。Butkovich²⁾ は河川の氷及び高密度雪の破壊強度を測定した。Hawkes and Mellor³⁾ は引張試験を精密に行った。Parameswaran and Jones⁴⁾ は液体窒素温度で氷の圧縮試験を行った。これらの著者は、主として温度・歪速度をパラメータとして多結晶氷の破壊強度を求めた。また、氷ではないが、積雪については木下誠一^{5),6)} が歪速度と温度との関係として破壊と変形形式の研究を行った。また、塩水を多量に含む海水の破壊強度については納口と田畑⁷⁾ の測定がある。

固体材料、とくに結晶固体の破壊は、応力集中が予想される試料表面の微細な切欠き、固体内部の顕微鏡的な割目 (Griffith 欠陥)、介在物と材料マトリックスとの界面、結晶粒界などからおこる複雑な統計的現象であると考えられている。

多結晶氷の内部でどんな様式の破壊が進行するかを、若浜五郎⁸⁾ は氷の薄片を圧縮し偏光顕微鏡をつかって観察した。その結果、粒内破壊、粒界破壊又は粒界剥離がおこったり、破壊が結晶方位の異なる粒から粒へ伝播していく様子を明らかにした。また Muguruma⁹⁾ は多結晶氷の破壊について、とくに試料の表面の性質が破壊強度に及ぼす効果を調べた。また、多結晶粒からなる金属材料やセラミックスなどの焼結材料の破壊強度については、その粒径依存性が古くから調べられている。材料の強度が欠陥や顕微鏡的なき裂に依存し、Griffith 欠陥の大きさが粒径の大きさと共に増すと仮定すると、また、強度が粒子間の接触面積に依存すると考えると、強度は粒径に依存する筈である。強度の粒径依存性に関しては Hall-Petch や Knudsen¹⁰⁾ の式が提出されている。Muguruma はまた柱状結晶粒をもつ氷の強度は粒径依存性をもち、Hall-Petch の式にあてはめることができることを示した。

多結晶氷の破壊強度が粒径に依存するとしても、単に結晶粒の幾何学的大きさのみならず粒界の物理的、化学的性質に依存することはうたがいが無い。この論文の目的は多結晶氷の破壊強度と粒径、とくに比表面積に着目して強度との関係を調べてみることにした。そのためには結晶粒が小さくてかつ random な結晶配位をとる試料をつくる必要があるため、雪に水を含ま

* 北海道大学低温科学研究所業績 第 1976 号

せて凍らせたいいわゆるゆきごおり (snow-ice) をつくり、これに一軸圧縮を加えて破壊強度と粒径、いかえると比表面積との関係を調べた。ところで結晶粒界が破壊強度に関係があるとすれば、それは比表面積のみならず結晶境界に析出している不純物や包含物の大きさ、形状、数、物理的ならびに化学的性質にも依存するであろう。この実験では snow-ice の結晶粒界に人工的に不純物として KCl を析出させ、温度を KCl-氷系の共融点 (-11°C) の前後に変えて、粒界に存在する KCl が液相であるかまたは固相であるかによって氷の破壊強度がどのように変わるかも調べた。天然の海水は塩水を不純物として多量に含んでいる多結晶氷である、がよく知られているように結晶粒は大きさ形状ともに不規則であり、塩水は液泡またはフィルム状になって短冊状の氷の薄板の間や粒界に分布している。このような複雑な構造であるうえに、塩水は NaCl, MgCl_2 , Na_2SO_4 , CaCl_2 などをふくむ混合溶液であるため、温度を NaCl-氷系の共融点 (-23°C) 以下にしてもなおかつ液相が氷体のなかに残留している。これに反し、KCl-氷系では共融点は -11°C であり、結晶境界に析出している不純物の状態を液相にしたり固相にしたりするのに便利である。このことがこの実験で KCl を不純物として選定した大きな理由の一つである。

II. 試 料

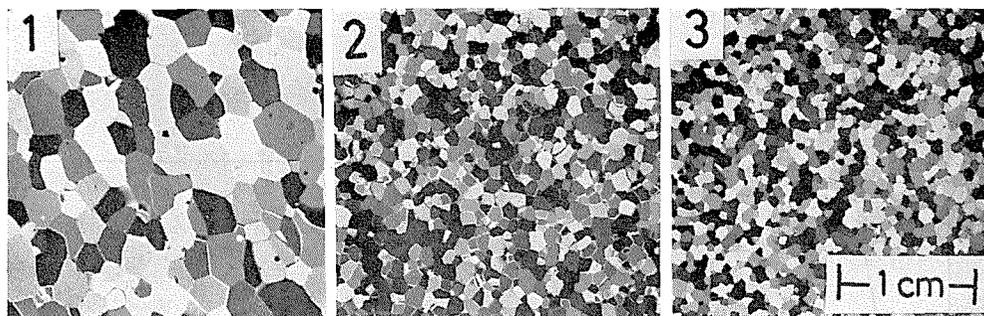
ゆきごおりの作製方法は、しまり雪をほぐした雪粒を No. 24 と No. 28 のふるい (オープニングはそれぞれ 0.71 と 0.59 mm) にかけて、その間に残った雪粒を容器にコンパクトにつめる。そして 0°C から $+2^{\circ}\text{C}$ の温度の純水又は適当な濃度の KCl の希薄溶液を下の方から浸み込ませ、凍結させた。このようにして凍結させても気泡を完全に除去することは困難で、できたゆきごおりはほぼ球形に近い気泡を含み、半透明の外観を示していた。氷のみかけ密度は後述するように $0.90\sim 0.91\text{ g/cm}^3$ であったから空隙率 (気泡の全容積に対する割合) としては 2~1% である。

この雪氷から適当な大きさの塊を帯のこで切り出し、旋盤により整形し、円柱とした。この円柱状試料の寸法は、高さ 11 cm, 直径 3.5 cm である。

結晶粒径は、容器につめた雪粒の大きさにもよるが、主として凍結時の室温により変化した。粒径を示す指標として、 1 cm^3 の体積中に何 cm^2 の面積を粒界がもつかという比表面積をとった。比表面積の測定方法は成田¹⁾が積雪に対して行なったのと同じである。比表面積の測定に使用するための氷の薄片は、強度測定のため円柱を切り出して残った氷より作った。測定された比表面積の値は、 -10°C で凍結させた試料の場合、約 $12\text{ cm}^2/\text{cm}^3$, -30°C で凍結させた試料の場合、約 $28\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ となった (第 1 図)。

みかけ密度は、円柱試料に整形後、重さと容積から計算すると、0.9 から 0.91 g/cm^3 という値を得た。

塩化カリウム (KCl) を含むゆきごおりは、KCl を溶かした希薄溶液を上と同様に容器にコンパクトした雪粒に浸み込ませ、これを凍結させて作った。浸み込ませる KCl 水溶液の濃度は、モル濃度で 3.5×10^{-3} (-17°C における一軸圧縮試験にのみ使用した), 7.8×10^{-3} , 1.6×10^{-2} , 3.5×10^{-2} , $7.9\times 10^{-2}\text{ mol/l}$ であった。また比表面積は $28\sim 30\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ に固定された。



第1図 強度試験に使用したゆきごおりの粒子構造を示す偏光写真(純氷)

1. -10°C で凍結させたもの, 比表面積 $=12.3\text{ cm}^2/\text{cm}^3$
2. -20°C で凍結させたもの, 比表面積 $=21.8\text{ cm}^2/\text{cm}^3$
3. -30°C で凍結させたもの, 比表面積 $=29.4\text{ cm}^2/\text{cm}^3$

いずれもみかけ密度 $0.9\sim 0.91\text{ g}/\text{cm}^3$ である。目盛りは 1 cm の長さを示す。

なお、試料の切り出しと薄片作製は -10°C 、旋盤かけは -4°C 以上 -2°C までの低温室で行なった。

III. 実験方法

円柱状に整形された試料は、約1日間、実験温度にある低温室内に保存し、その後、圧縮試験機にかけられた。実験に際しての試料の温度としては実験中一定に保持されている低温室の室温をとった。室温は純氷試料の場合 $-7^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ と $-17^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ の2点をとった。

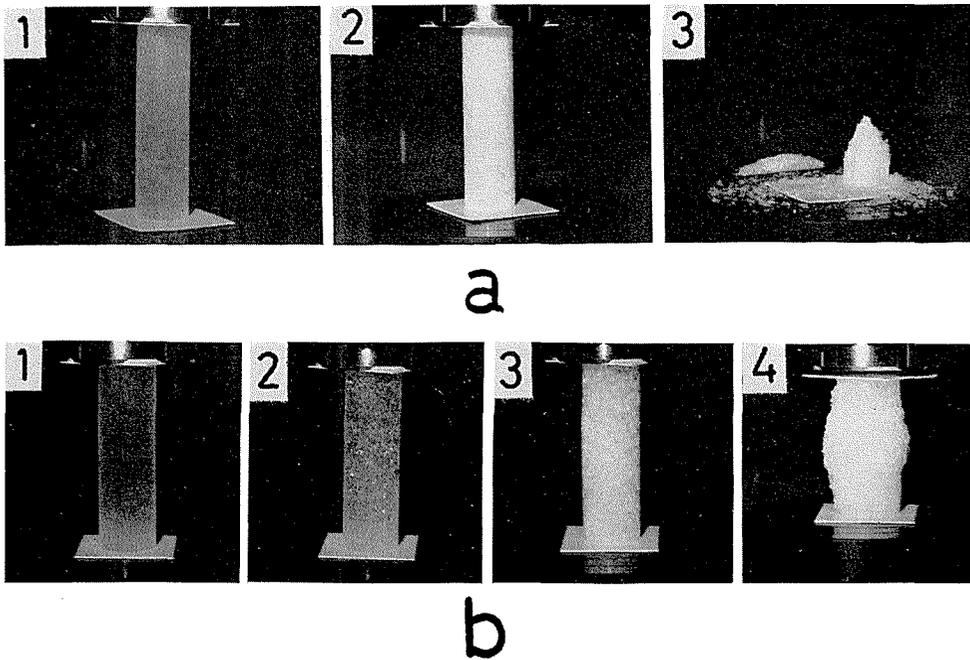
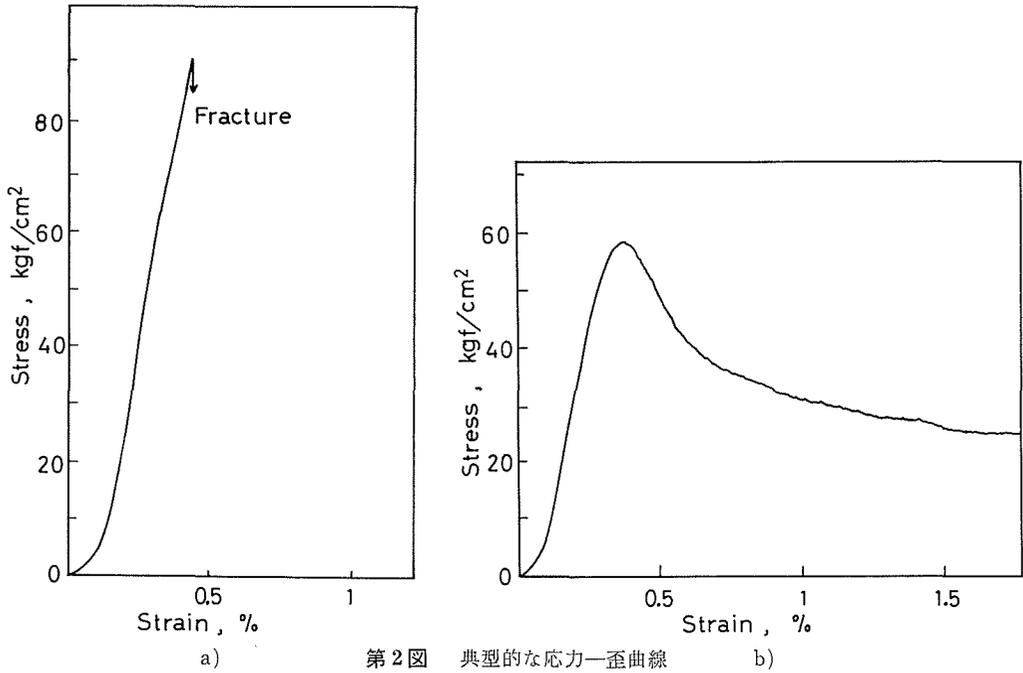
圧縮試験機に試料をかける際、圧縮板と試料の上下両面との接触を良くするため、圧縮途中で試料が圧縮板との間ですべって一軸応力であるという条件が乱されるのを防ぐため、試料両端と圧縮板との間に厚さ 1 mm のプラスチック・シートをはさんだ。圧縮機は容量 10 トン (新興通信社製、万能試験機 TOM-10000)の定速度材料試験機で、圧縮応力はロードセルを通して圧縮板の動きに同期して記録された。圧縮速度として、 $1\text{ mm}/\text{min}$ と $10\text{ mm}/\text{min}$ の2つを選んだ。試料の長さを考えると、歪速度はそれぞれ 1.5×10^{-4} 、 $1.5\times 10^{-3}\text{ sec}^{-1}$ となる。

KCl 氷については、歪速度を $1.5\times 10^{-3}\text{ sec}^{-1}$ とし、温度を $-7^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、 $-12^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、 $-17^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ に変え試験を行った。

IV. 結果

1. 応力-歪曲線

応力としては公称応力を取った。これは荷重を試料の最初の断面積で割った値である。第2図に2つの典型的な応力-歪曲線を示す。a)の型は主として歪速度が速く温度が低い場合にみられ、巨視的破壊に至るまで応力は歪に対しほぼ直線的に増加する。b)の型は主として歪速度が遅く温度が高い場合にみられ、降伏点をすぎても巨視的な破壊をせず塑性的な変形をつづけていく(但し氷の内部には微視的な破壊がおこっている)。便宜上 a)の型のを脆性破壊、b)の型のを延性的破壊と呼ぶことにする。a), b)双方において変形の初期の段階では、すべての試料の応力-歪曲線は上に凹であった。



第3図 変形様式

シリーズ a) は歪速度 $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, -17°C における、試料の脆性破壊を示す。
1) は荷重前, 2) は破壊直前, 3) は破壊後

シリーズ b) は歪速度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, -7°C における、試料の延性的変形を示す。
1) は負荷直後, 2) は最大応力に達する直前, 内部に細かい割れ目が生じている。3) は最大応力に達した直後, 4) は降伏点をすぎたの変形であるが巨視的には破壊しない。

なお、試料の強度としてそれぞれ最大応力値をとった。このとき歪は、およそ0.4~0.6%であった。

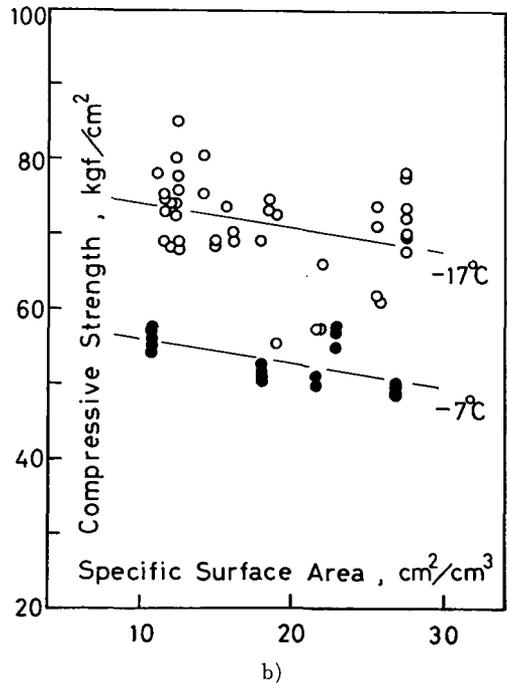
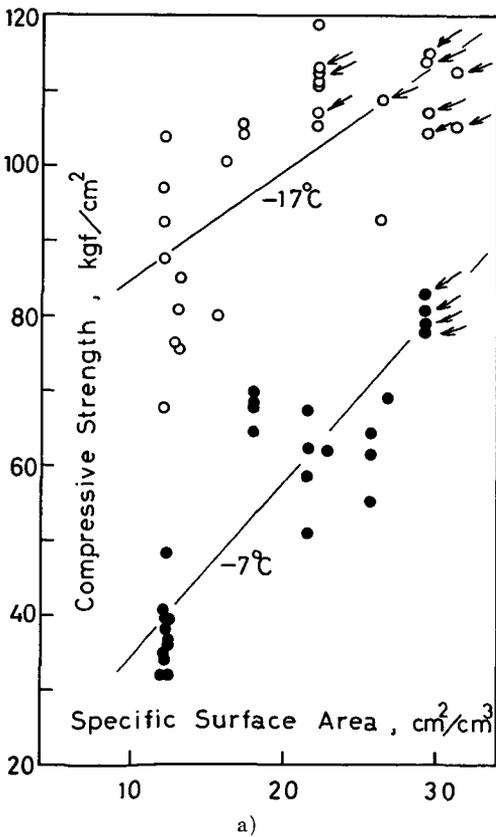
2. 変形様式

第3図の a) のシリーズは脆性破壊した試料の1例を示す。a-1 は応力をかける前。氷に応力をかけ応力が増すとピシピシと音をたて細かい割れ目が試料内部に渡って一様に見える。a-2 のように氷柱全体が白く不透明になった瞬間、巨視的破壊が起きた (a-3)。巨視的破壊の様相は、氷柱が無数の小さな破片となってくだけ一瞬に飛び散るといった形をとる。b) のシリーズは延性的に変形した試料の1例である。小さな割れ目が試料全体に渡ってできた直後、応力は最大値を示すが脆性破壊のときにように氷柱は巨視的破壊をせず変形を続け、やがて氷柱の中央部がビヤ樽状にふくらんでいく。力のかかり方によってはビヤ樽状にならず一方の端が大きくふくらむこともある。

氷は透明であるので、内部に割れ目の生ずる様子やその大きさを観察できる。目視によると、割れ目の大きさは粒径とほぼ同程度であった。目視では粒内破壊であるか粒界破壊であるかの区別はできなかった。

3. 強度—比表面積

第4図は純氷のゆきごおりの強度を比表面積に対してプロットしたものである。第4



第4図 強度—比表面積の関係

- a) は歪速度 $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ で得たもの、矢印のついた試料は延性的に変形したことを示す。
- b) は歪速度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ で得たもの。

図 a) は歪速度 $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ の条件で温度を -7°C と -17°C に変えて得た強度を示し、第 4 図 b) は歪速度が 10 倍遅い $1.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ という条件で温度が -7°C 、 -17°C のときのデータをプロットした。いずれの場合にも、比表面積に対する強度の値は大きくばらついているが、a) 図の場合全体として見れば、強度は比表面積とともに、いいかえると粒径が小さくなるとともに大きくなる。ところが歪速度のおそい b) 図では強度は温度が -17°C の場合、比表面積、すなわち粒径の大小にほとんど依存しない。しかし温度が高く -7°C になると比表面積の増加、いいかえると粒径の減少とともに強度は減少するような傾向にある。

この結果は歪速度の大きい a) 図の結果と一致しないし、また Muguruma が観測した柱状結晶粒からなる多結晶氷の試料の粒径依存性とも一致しない。

4. 延性—脆性遷移

歪速度 $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (第 4 図 a) のとき、大部分の試料は脆性的に破壊したが、図中で矢印をつけた試料は延性的に変形した。矢印の点は、測定温度が高くても低くても、比表面積の大きな所、つまり平均粒径が小さい試料に集中している。庄司¹²⁾の変形機構図によれば、粒径 2 mm の多結晶氷の延性—脆性遷移の境は歪速度が 10^{-3} sec^{-1} にあるといわれているが、われわれの実験ではこの遷移は歪速度がそれにほぼ等しいとき、温度が -17°C のときは比表面積が $20 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以上、 -7°C のときは $30 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以上でおこった。

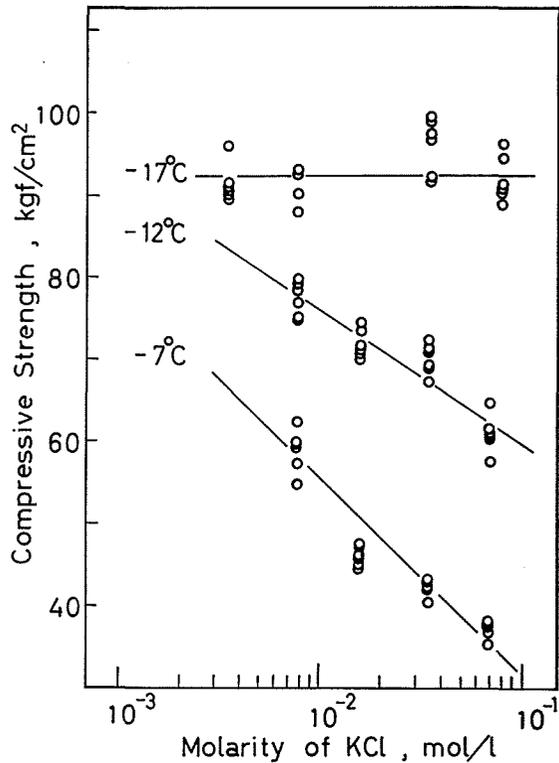
なお歪速度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (第 4 図 b) の場合、 -7°C 、 -17°C ともにすべての試料の変形は延性的であった。

5. KCl 氷の強度の温度依存性

歪速度が $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ のときは強度は比表面積に依存することがわかったので、粒界の性質を変えることをねらって、塩化カリウム (KCl) を含むゆきごおりの強度を調べた。KCl のような不純物は優先的にほとんど結晶粒界に析出し、結晶粒内部には含まれない。実験は一軸圧縮で歪速主を $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ に固定し、KCl—氷系の共融点 (-11.0°C) を考慮して -7°C 、 -12°C 、 -17°C の三通りに変えた。温度をパラメータとして、強度が試料が含む KCl 濃度とどのように変化するかを図示したのが第 5 図である。環境温度 (\approx 試料温度) が共融点より低い -17°C では、歪速度が同じ場合の純粋のゆきごおりの強度とほぼ等しくかつ、KCl 濃度に依存しない。 -17°C では KCl はすべて固相となって粒界に析出している筈であるが強度にあまり影響をあたえないということは、KCl 析出粒子とマトリックスの氷との界面で特に応力集中がおこらなかったという解釈がなりたつ。第 5 図にみられるように、われわれの実験では KCl を含むゆきごおりの -12°C (共融点にほぼ等しい) での値は KCl の濃度と共に急に下る。 10^{-1} mol/l では大体 $60 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ のオーダーである。この値を納口、田畑の歪速度が $1 \sim 1.3 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ での海水の -24°C (NaCl—氷系の共融点にほぼ等しい) での強度の値、 $100 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ と比べるとかなり小さい。この海水試料はゆきごおりよりもはるかに粒径の太い柱状構造 (したがって比表面積は小さい) をしており、圧力は柱状結晶にたてにかかっている。海水の塩分濃度は大ざっぱに 10^{-1} mol/l である。しかるに海水の強度ははるかに大きいのは、粒界の比表面積が小さく、したがって析出した塩分の強度への寄与が小さかったと考えることができる。また、図にみられるように温度が共融点にほぼ等しい -12°C と -7°C との実験では強度

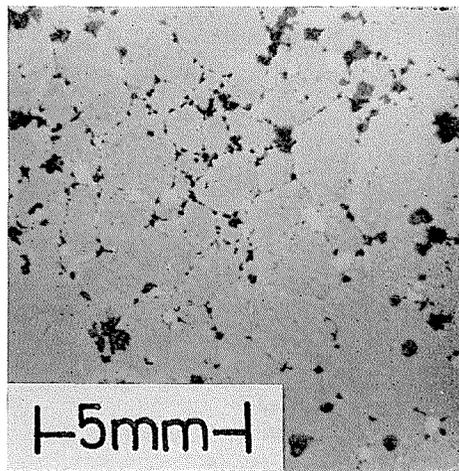
は KCl 濃度の増大と共に小さくなった。そして小さくなりかたは温度が高いほど急である。この事実は共融点及びそれ以上の温度では KCl は液相として結晶粒界に析出していることを示唆する。

どのように KCl が粒界に分布しているかを調べるために, Prodi and Nagamoto の硝酸銀レプリカ法により粒界の Cl⁻ イオンの分布を示したのが第 6 図である。この方法は, あらかじめミリポアフィルタに硝酸銀の飽和溶液を浸み込ませ乾燥させて低温室に保存しておき, 平らにした KCl を含む氷の表面で密着させる。氷の温度が共融点以上にあるときは液相にある KCl 溶液がミリポアフィルタに吸いとられるが, 氷の温度が共融点以下のときは固相にあるのでミリポアフィルタ上に吸いとられることはない。ミリポアフィルタに吸いとられた KCl 溶液は硝酸銀と反応して塩化銀となる。紫外線を照射すると光化学反応がおこり塩化銀は着色して黒ずんでくるので写真にとることができる。この図にみられるように, 温度が高いときは, ゆきごおりに含ませた KCl の濃度が 7.8×10^{-3} mol/l の程度であっても結晶粒界に優先的に析出した KCl の溶液を鮮明にレプリカできるのである。三叉粒界の付近に比較的大きなにじみがみられるのは溶液の析出量が多いことを示している。試料の含む KCl の濃度が大きいと, 温度が共融点から融点に近づくにつれて粒界の溶液の厚さが増すのでミリポアフィルタを接触させたときににじみの幅が広がる (この方法で粒界に析出した KCl のパターンをとるときは, 試料の温度とミリポアフィルタの温度とを同じに保つことが肝要で



第 5 図 KCl を含むゆきごおりの強度と濃度との関係

横軸の KCl 濃度は雪に浸み込ませた水溶液の濃度をとっている。歪速度は $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 。



第 6 図 粒界に析出した KCl の硝酸銀レプリカ

KCl 濃度は 7.8×10^{-3} mol/l. -1°C でレプリカされた。

ある)。

氷の含む KCl 濃度が大きくなれば粒界に析出する液相の KCl の量は増し、粒界はすべりやすくなる。したがって粒界剝離や粒界すべりがおこりやすくなるであろう。また KCl 濃度が一定の試料でも温度が共融点以上になると強度が減少する理由も理解できる。

なお第 5 図において、KCl-氷系の共融点より -1°C だけ低い -12°C のとき試料の強度が濃度依存性を示しているが、温度は環境温度であり正確な試料温度を示すものではない。したがって、ほぼ共融点とみなしてよく、粒界には液相が存在していると考えられる。

V. 考 察

第 4 図に示したように歪速度が $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ のときは、ゆきごおりの圧縮強度は比表面積に依存する関係を示したが、歪速度がこれより 10 倍おそくなると比表面積にはほとんど依存しないという結果が得られた。この結果から判断すると、歪速度の大小によって変形・破壊の機構が異なることを意味している。歪速度が $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ の場合、強度は比表面積が大きくなるとともに、いいかえると粒径が小さくなるとともに大きくなっている。この傾向は金属結晶やセラミックスの強度の粒径依存性と似ている。すなわち粒子間の接触面積が大きい程、変形に対する抵抗が大きく、破壊の核になる Griffith 欠陥の大きさも粒径が小さいほど小さいために破壊強度が大きくなるという一応の解釈がなりたつ。次に歪速度が $1.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ の場合を考えると、歪速度がおそいため粒内すべりがおこり塑性流動のため強度が下ると考えられる。温度が高くなると流動が速くなるため強度が低下すると考えられる。

KCl を不純物として含む氷の場合、KCl は結晶粒内部に含まれないで大部分が結晶粒界に析出する。温度が KCl-氷系の共融点以上の場合には粒界に析出した KCl は液相の状態にあるので、粒界すべりに対して lubricant の役割を果すことになり粒界すべりを起こしやすくなる。これが強度低下につながると考えられる。温度が共融点以下に下れば KCl は固相となって粒界に析出するから粒界はすべりにくくなる。このため強度は高くなる。温度が共融点よりも高いとき強度が KCl 濃度と共に低下するのは lubricant として粒界に存在する液相の厚さが厚くなることによって説明されるであろう。

文 献

- 1) Glen, J. W. 1955 The creep of polycrystalline ice. *Proc. Roy. Soc.*, **A 228**, p. 512-538.
- 2) Butkovich, T. R. 1954 Ultimate strength of ice. *SIPRE Res. Paper*, **11**, pp. 12.
- 3) Hawkes, I. and Mellor, M. 1972 Deformation and fracture of ice under uniaxial stress. *J. Glaciol.*, **11**, 61, p. 103-131.
- 4) Parameswaran, V. R. and Jones, Stephen J. 1975 Brittle fracture of ice at 77 K. *J. Glaciol.*, **14**, 71, p. 305-315.
- 5) 木下誠一 1957 積雪に於ける変形速度と二つの変形形式 (塑性変形・破壊変形) との関係. 低温科学, 物理篇, **16**, p. 139-166.
- 6) 木下誠一 1958 積雪に於ける変形速度と二つの変形形式との関係 II. 低温科学, 物理篇, **17**, p. 11-30.
- 7) 納口恭明・田畑忠司 1977 海水の圧縮破壊. 低温科学, 物理篇, **35**, p. 221-231.
- 8) 若浜五郎 1965 氷の内部破壊について. 低温科学, 物理篇, **23**, p. 39-50.
- 9) Muguruma, J. 1969 Effect of surface condition on the mechanical properties of ice crystals.

- Br. J. Appl. Phys.*, **2**, p. 1519-1525.
- 10) Knudsen, F. P. 1958 Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size. *J. Amer. Cera. Soc.*, **42**, 8, p. 376-387.
 - 11) 成田英器 1969 積雪の比表面積の測定 I. 低温科学, 物理篇, **27**, p. 77-86.
 - 12) 庄司 仁 1977 氷の変形機構図. 1977 年「氷の物理・化学に関する研究」シンポジウム予稿集.
 - 13) Prodi, F. and Nagamoto, C. T. 1971 Chloride segregation along grain boundaries in ice. *J. Glaciol.*, **10**, 59, p. 299-308.

Summary

Fracture strength of polycrystalline ice has been studied by many investigators from the engineering point of view. The compressive strength of ice changes with temperature of specimen, the rate of load application and strain rate, but it strongly depends on internal structure of ice such as grain size, impurities, inclusions and crystalline defects. This paper reports how the compressive strength of polycrystalline ice varies with the average grain size, that is the specific surface area of grains, and concentration of chemical impurity involved. Columnar specimens of polycrystalline ice composed of randomly oriented fine grains were prepared from pure and impure snow-ices. The uniaxial compression was applied to specimens at the strain rates of $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ and $1.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ and the environmental temperatures of -7°C and -17°C . The specific surface area of grains of specimens ranged between $10 \sim 30 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$.

The preliminary results indicated that when the compression was applied at the rate of strain of $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, the value of strength of pure snow-ice increased with increasing the specific surface area of grains, but when the compression was applied at the rate of strain of $1.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ it decreased slightly with the increase of the specific surface area. It should be noted that the brittle fracture was observed in pure ice specimens composed of coarse grains when they were compressed at the higher strain rate of $1.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, but the ductile fracture was found in all specimens compressed at the lower strain rate of $1.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

In order to inquire into the effect which a chemical impurity exerts a great influence to the strength of ice, potassium chloride (KCL) was added to snow-ice at the various concentrations. When the environmental temperature of the specimen was higher than the eutectic point of KCL-ice system, the strength of snow-ice containing KCL decreased with the increase of the concentration, but when the temperature was lower than the eutectic the value of strength was increased and independent of the concentration of KCL involved. These experimental results could be explained by the fact that the potassium chloride segregated at grain boundaries in snow-ice is in liquid or solid phase when the environmental temperature is higher or lower than the eutectic respectively. This fact was confirmed experimentally by the replica method developed by Prodi and Nagamoto.