



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	復氷速度の温度依存性に関する研究
Author(s)	外塚, 信; TOZUKA, Shin; 若浜, 五郎 他
Citation	低温科学. 物理篇, 42, 1-9
Issue Date	1984-03-05
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/18478">https://hdl.handle.net/2115/18478</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	42_p1-9.pdf



## 復氷速度の温度依存性に関する研究\*

外 塚 信

(北海道大学大学院 理学研究科)

若 浜 五 郎

(低温科学研究所)

(昭和58年10月受理)

### I. はじめに

復氷は、融けつつある氷塊に重りを吊した細いワイヤーをかけると、ワイヤーは氷を切って進みついには氷体を通り抜けるが、通過面は凍着して氷は2つに割れる事はない現象として知られている(復氷の fast mode と呼ぶ)。この現象は従来圧力融解—再凍結機構に基づいて次のように説明されてきた<sup>1)~3)</sup>。すなわち、ワイヤー前面で氷の圧力融解によって生じた融解水はワイヤーの周辺に沿って後面に流れ込み、そこで圧力が解放されるために再凍結する。その際に発生した潜熱はワイヤーおよびその周辺の氷体内を通してワイヤーの前面に達し、再び氷の融解に使われる。このような過程が定常的に起るため、ワイヤーの通過面は復氷するというものである。しかし、実際の現象は、この理論で予想されるほど単純ではなく、多くの場合、理論速度と実測速度には大きな食い違いがみられている<sup>3)~8)</sup>。

一方、融点以下であっても0°Cに近い条件の時には、ワイヤーは非常にゆっくり氷の中を進行する事も知られている(前者に対して復氷の slow mode と呼ぶ)。Telford and Turner<sup>9)</sup>はこの場合のワイヤー速度の温度依存性を最初に実験的に調べた。彼らは融点以下の温度におけるワイヤーの運動をワイヤーのまわりの薄い液状膜中のニュートン粘性流によって説明しようとしたが、計算された速度は測定値よりかなり小さかった。さらに彼らの測定結果から求まる活性化エネルギーは Glen<sup>10)</sup> が求めた氷のクリープの活性化エネルギーの約4.5倍もあり、単なるクリープでない事が予想された。

Gilpin<sup>11)</sup> は -0.006~-3.5°C の温度領域で氷の中のワイヤーの動きを調べて氷—ワイヤー間の液状膜中の水の易動度およびその厚さを推定した。しかし、彼の測定では slow mode と fast mode の間の遷移点は圧力融解理論から予想される値と大きく異なった。そこで本報では、広い圧力範囲でワイヤーの速度を調べ、slow mode と fast mode との間の関連性ならびに slow mode におけるワイヤーの進行機構について考察を行なった。

### II. 実験方法

実験に用いられた装置の概要を第1図に示す。逆U字型のフレームの先にたるまないよ

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第2595号

うにワイヤーを張り、水中でのワイヤーの動きをそれに接続した変位変換器を通して1,000倍に拡大した。装置全体は、断熱材で2重におおい、実験期間中、PID式制御によって $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ の精度内で設定温度に保たれた。装置箱の内外は砕氷で満たし、長期間にわたる実験中、氷試料が昇華や蒸発するのを最小限に防いだ。氷の温度は、試料近くの砕氷に埋めこんだ熱電対とサーミスターを用いて測られた。

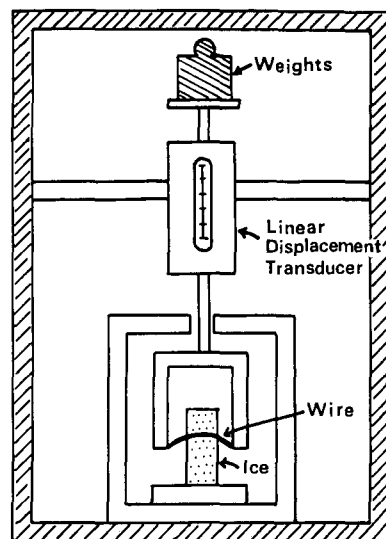
今回の実験では、市販の多結晶氷と、脱イオン蒸留水から引き上げ法を用いて育成した氷塊を幅2 cmに切断して使用した。 $0^{\circ}\text{C}$ から $-3^{\circ}\text{C}$ までの温度領域、1~70 barの圧力範囲にわたって、ワイヤー径および圧力に対するワイヤー速度の依存性が調べられた。

### III. 実験結果

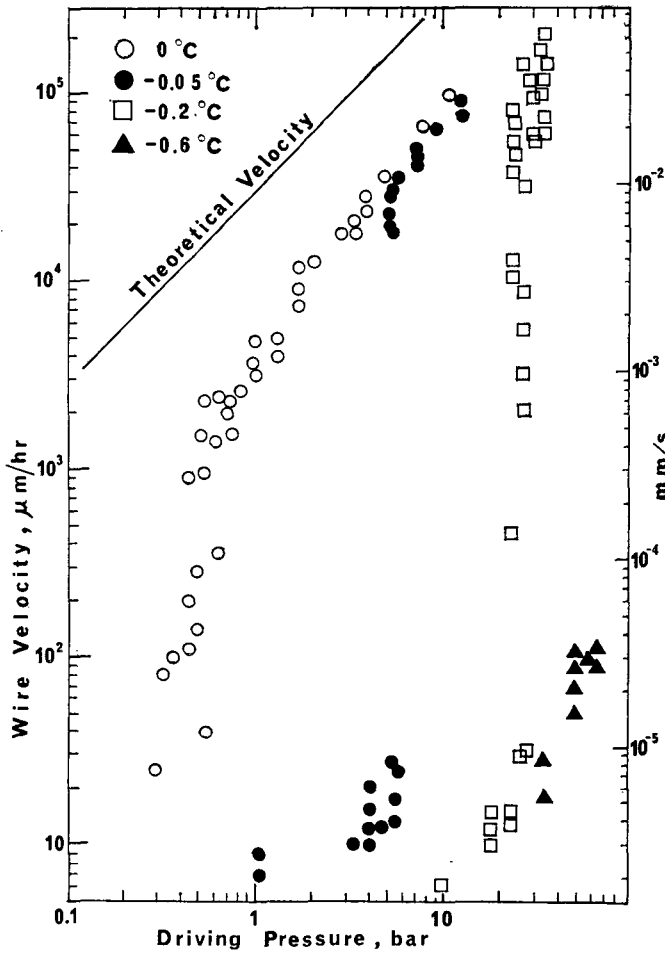
$0^{\circ}\text{C}$ 近傍の温度で圧力をいろいろにかえてワイヤー速度(図の場合は直径0.3 mmのピアノ線)を測定した結果を第2図に示す。融けつつある $0^{\circ}\text{C}$ の氷ではワイヤー速度は約1 barを境にして不連続的に大幅に変化した。

Drake and Shreve<sup>3)</sup>はこの遷移現象を氷に溶けている塩の影響と考えた。また外塚ら<sup>12)</sup>も遷移圧力以下では不純物として意図的にHFを含んだ水中をすすむ速度が、より純粋な市販氷の場合に比べて半分以下に減少する事を実験的に示した。一方、Gilpin<sup>13)</sup>は、この遷移現象が、Drakeらの考えたワイヤーのまわりの不純物の蓄積によるものではなく、液状膜中の流れへの粘性抵抗によって引き起こされる可能性を指摘した。すなわち、ワイヤーと接する氷界面での表面張力の影響でワイヤー付近の氷の中の平均圧力が0.2~0.6 barだけ大気圧より低いならば、氷の平衡融解点は $0^{\circ}\text{C}$ より $0.0015\sim 0.005^{\circ}\text{C}$ だけ高くなる。このため $0^{\circ}\text{C}$ の氷は融点以下の状態にあると推察した。しかし、今の所、 $0^{\circ}\text{C}$ の氷における速度遷移の原因に関する彼の考えは検証されていない。

融点以下の温度にある氷では、氷に与える圧力を次第に増加してゆくと、圧力融解点付近の圧力で約1,000倍の速度増加がみられた。第3図に、 $-0.02\sim -1^{\circ}\text{C}$ の氷温において測定されたslow modeとfast modeとの間の遷移圧力を示した。求められた遷移圧力は、同じ圧力を受けて熱的にも力学的にも釣り合っている氷と水にさらに圧力を加えた時の釣り合いの温度を与えるClausius-Clapeyronの式から予想される値とほぼ一致している事がわかった。すなわち、ワイヤー下面に接する氷に加えられる圧力は、ほぼ静水圧に等しいという事になる<sup>14)</sup>。この結果から、氷とワイヤーの間には、融点以下の温度であっても液状層が存在し、また、fast modeは氷の圧力融解に強く関係しているものと考えられた。なお、今回の測定では、slow modeからfast modeへ遷移させるには、多くの場合、その逆の場合よりも約20%大きな圧力を加えなければならなかった。

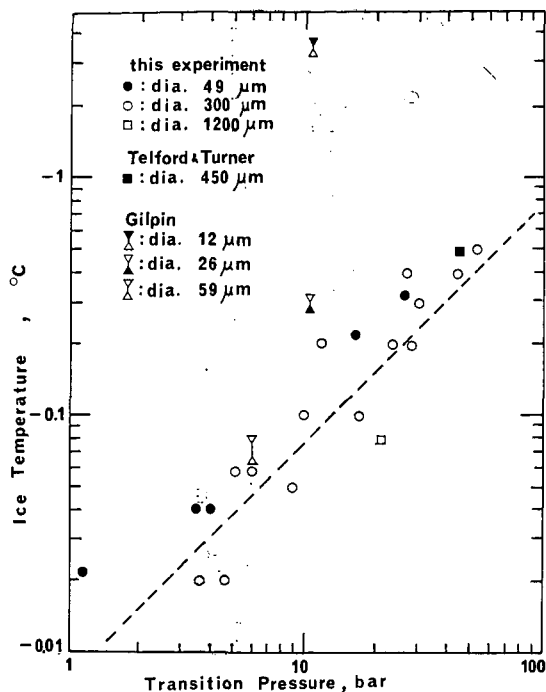


第1図 水中のワイヤーの動きを測定するための装置の模式図。ワイヤーの動きは1,000倍に拡大された。使用した氷試料の幅は2 cmである

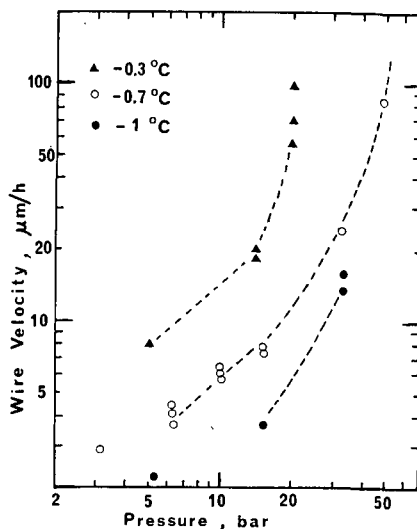


第2図 0°C 近くの温度におけるワイヤー速度の圧力依存性。図の上方の実線は圧力融解再凍結理論から予想される0°Cにおかれた氷中のワイヤー速度を示す。用いたワイヤーは直径0.3 mmのピアノ線である

第4図は、融点以下の温度におけるワイヤー速度の圧力依存性を示す。ワイヤー速度は氷の結晶方位に無関係であったが、同一圧力の時でもかなり不均一な速度で氷の中を進行した。ワイヤーが単結晶氷中をすすむ時にはこのような不均一な速度が得られないので、多結晶氷の粒界による影響と考えられる。ワイヤー速度は平均10 μm/h前後の値であるが、圧力融解点に近づくにつれて速度は大幅に増加し、約100 μm/h以上になると、fast modeへの突然の遷移現象がみられた。Telford and Turnerの実験(46 bar)およびGilpin<sup>11)</sup>の実験(4~10 bar)を包含する3~50 barまでの広い圧力範囲で測定を行なった結果、15 barまでの低い圧力では、ワイヤー速度は加えられた圧力にほぼ比例し、一方、30 bar以上の高い圧力では圧力のほぼ3乗に比例する事がわかった。こうした速度の圧力依存性の変化は、それぞれ、上述の彼等の実験結果と非常によく一致するものであった。



第3図 様々の太さのワイヤーを用いて復水の fast mode と slow mode の間の圧力遷移点を測定した。Clausius-Clapeyron の式から予想される関係式を点線で示す。Telford and Turner, Gilpin によって得られた値も示してある



第4図 融点以下の温度におけるワイヤー速度の圧力依存性。ワイヤー直径は 0.3 mm。速度はそれぞれ  $-0.3^{\circ}\text{C}$ ,  $-0.7^{\circ}\text{C}$ ,  $-1^{\circ}\text{C}$  の時の値である

#### IV. 考 察

圧力融解の起らないような低温におけるワイヤー進行の機構を本報で得られた実験結果に基づいて考察する。

ワイヤーの通過後の氷試料を薄片にして顕微鏡観察した結果、通過面の様子が2種類に大別された。すなわち、低い圧力の時には、ワイヤーの通過面は完全に透明な氷で埋めつくされるが、一方、数十 bar 以上の高い圧力になると、氷で埋まらずに、隙間だらけとなった。このように、融点以下の温度における通過面の様子は、多数の水泡や気泡が複雑に入り組んで残在する融点水中のものとは大変異なっていた。この観察から、以下に述べる2つの機構が融点以下の温度におけるワイヤーの運動に関与している事が推察された。

第1番目はワイヤー周囲の液状膜の流体の粘性流動によってワイヤー進行をもたらす機構である。 $0^{\circ}\text{C}$  以下の低温であっても融点に近い温度では、氷とワイヤー間には非常に薄い液状膜が存在していると考えられる<sup>13),15)</sup>。水膜中の圧力勾配によってワイヤー後面へ流れ込む流体の流れは Newton 粘性流として取り扱われると仮定しよう。流れの連続性を考慮すれば粘性流動によって決定されるワイヤーの進行速度  $V_f$  は

$$V_{\eta} = \frac{1}{6\pi\eta} \left( \frac{v_s}{v_l} \right)^2 \frac{h^3}{a^2} P \quad (1)$$

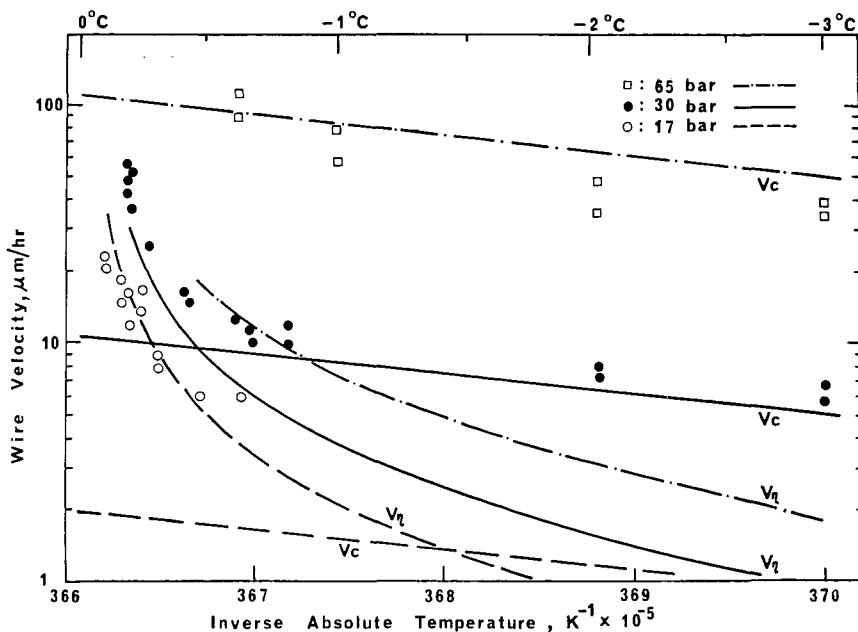
と導く事ができる。ここで  $h$  は液状膜の厚さ、 $\eta$  は液状膜中の水の粘性係数、 $a$  はワイヤー半径、 $P$  は氷に加わる圧力、および  $v_s$ 、 $v_l$  はそれぞれ氷、水の比容である。

第2番目は、氷の塑性変形によるワイヤー進行の機構である。加わる圧力が大きくなれば圧力を受けた氷がワイヤーの周りで塑性的に変形するクリープも重要になってくる。この運動は実験的にはワイヤーが通った後が再び氷で埋まらない現象として認める事ができる。ワイヤーの周りの氷の塑性変形の影響範囲が、そのワイヤーの半径程度と考え、この場合のクリープが Glen の流動則にしたがう定常クリープと仮定すれば、クリープによる速度  $V_c$  は

$$V_c = kaP^3 = k_0aP^3 \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (2)$$

となる。 $k$  は Arrhenius の式にしたがう温度に依存する定数で、定常クリープのときは一般には  $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-3}$  の値が得られている。 $T$  は絶対温度は、 $Q$  は氷のクリープの活性化エネルギー、 $R$  は気体定数である。

上の2つの機構の温度による依存性を明確に区別するために、融点以下の温度でのワイヤー進行のための活性化エネルギーを計算した。第5図には3つの異なる圧力 17, 30, 65 bar におけるワイヤー速度の温度依存性を示す。予想されたように、速度の温度依存性には明らかに2つのタイプがある事がわかる。すなわち Clausius-Clapeyron の式から予想される圧力融解温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) より2~3倍低い温度を境としてそれ以下の温度領域では、ほぼ氷のクリープに必要



第5図 復氷の slow mode 時のワイヤー速度の温度依存性をアレニウス表示した。直線の勾配からワイヤー運動のための活性化エネルギーが求められる。破線、実線及び鎖線で 17, 30, 65 bar の時に2つの機構から期待される速度  $V_{\eta}$ 、 $V_c$  を示した

な活性化エネルギー 30 kcal/mol に非常に近い 36 kcal/mol が計算で求められた。一方、その温度より高い温度領域では、ワイヤー速度は温度上昇にともない、べき関数的に急激に増加し、液状膜中の粘性流動の働きが増大してくるのがわかった。粘性流動が支配的と考えられる温度領域では液状膜の厚さを式 (1) から推定する事ができる。Gilpin の実験結果によれば液状膜水の粘性係数は少なくとも  $-15^{\circ}\text{C}$  まではほぼバルクの水の値に等しい事がわかっているの、計算には過冷却水の粘性係数を用いた。測定されたワイヤー速度から予想される液状膜厚は水温とともに減少して、 $-1^{\circ}\text{C}$  で 6.4 nm と推定された。そこで次式に示すような液状膜の温度依存性のモデルを用いて、ワイヤー速度の定量的評価を行なった。

$$h \text{ (nm)} = 6.4 (273.16 - T)^{-\frac{1}{2.4}}$$

一方、定常クリープ定数  $k$  は活性化エネルギーの見積りから氷のクリープが強く関与していると考えられる圧力 65 bar 時のワイヤー速度を用いて  $5.5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-3}$  ( $-1^{\circ}\text{C}$  の時) と計算された。

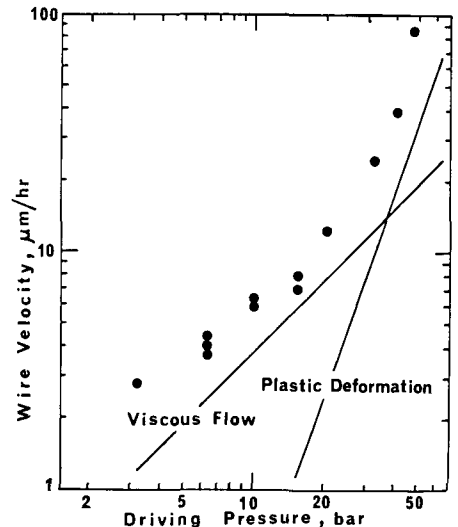
その結果、式 (1), (2) は次のように具体的にかきかえる事ができる。

$$V_v (\mu\text{m/h}) = 2.8 \times 10^3 \frac{P}{a^2} (273.16 - T)^{-1.3} \quad (3)$$

$$V_c (\mu\text{m/h}) = 2.1 \times 10^{23} a P^3 \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (4)$$

これらの2つの機構から予想されるワイヤー速度  $V_c$ ,  $V_v$  の温度依存性を第5図に示し、実験データと比較した。比較的圧力の小さな 17 bar の時には  $-1^{\circ}\text{C}$  近傍を境界にして卓越機構が変化し、それより高い温度では粘性流動、それ以下の温度領域では氷のクリープが支配的な機構と考えられる。また 65 bar の高圧力下では液状膜水の粘性流動機構は小さく、氷のクリープでほとんどワイヤー速度が説明できる。このような水の塑性変形による効果は温度が低くなるにつれて、あるいは圧力が増加するにつれて顕著に現われてくるといえよう。

同様に、氷におよぼす圧力やワイヤーの太さの速度への効果も定量的に調べる事ができた。上の2つの機構から理論的に予想される速度の圧力依存性の変化を第6図に実線で示した。これらの値は測定結果とかなりよい対応がみられるので、20 bar 以下の低圧では水の流れを抑制する粘性抵抗によってワイヤー速度は決定され、一方、40 bar 以上の高圧時には氷の変形機構によってワイヤーは進行すると考える事ができる。



第6図 ワイヤー速度の圧力依存性に関する理論値と実測値との比較。実線は式 (3), (4) から予想される速度を示す。温度は  $-0.7^{\circ}\text{C}$ 、用いたワイヤー直径は 0.3 mm である

第7図に示すように温度  $-0.2^{\circ}\text{C}$ 、圧力 10 bar のときのワイヤー速度はワイヤーの太さが増すほど減少し、太さに反比例する結果が得られた。2つの機構から推定された速度曲線は、測定されたワイヤー速度および太さの影響をほぼ説明できる。また本実験では確認されていないが、両機構間の臨界ワイヤー径は 1 mm と予想する事ができた。

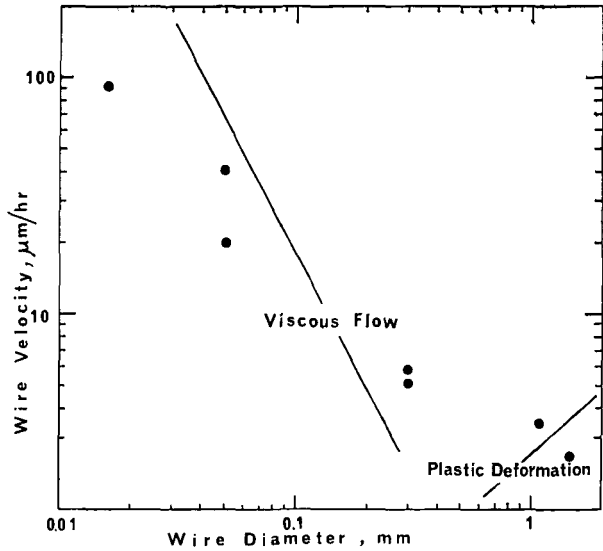
このように、本論文で提唱されたワイヤーの進行のための2つの機構、すなわち、(1)液状膜中の粘性流動、(2)氷の塑性変形を使って実験で得られた温度、ワイヤーの太さおよび氷に加えられた圧力によるワイ

ヤー速度への影響を定量的に説明できる事がわかった。

本研究を行なうにあたって富山大学理学部対馬勝年博士から有益な助言をいただいた事に深く感謝します。

## 文 献

- 1) Ornstein, L. S. 1906 On the motion of a metal wire through a lump of ice. *Proc. K. Ned. Akad. Wet.*, **8**, 653-659.
- 2) Nye, J. F. 1967 Theory of regelation. *Phil. Mag.*, **16**, 1249-1266.
- 3) Drake, L. D. and Shreve, R. L. 1973 Pressure melting and regelation of ice by round wires. *Proc. Roy. Soc. London*, **A**, **332**, 51-83.
- 4) Meerburg, J. H. 1907 On the motion of a metal wire through a piece of ice. *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **9**, part 2, 718-726.
- 5) Nunn, K. R. and Rowell, D. M. 1967 Regelation experiments with wires. *Phil. Mag.* **16**, 1281-1283.
- 6) Townsend, D. W. and Vickery, R. P. 1967 An experiment in regelation. *Phil. Mag.* **18**, 1275-1280.
- 7) Hahne, E. W. P. and Grigull, U. 1972 The regelation of ice—a problem of heat conduction. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **15**, 1057-1065.
- 8) Tozuka, S. and Wakahama, G. 1983 Studies on regelation. 1. Flow of heat in the regelation process. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4147-4150.
- 9) Telford, J. W. and Turner, J. S. 1963 The motion of a wire through ice. *Phil. Mag.*, **8**, 527-531.
- 10) Glen, J. W. 1955 The creep of polycrystalline ice. *Proc. Roy. Soc. London*, **A**, **228**, 519-538.
- 11) Gilpin, R. R. 1980. Wire regelation at low temperatures. *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 435-448.
- 12) 外塚 信・対馬勝年・若浜五郎 1979 復氷の実験的研究. 低温科学, 物理篇, **38**, 1-15.



第7図 ワイヤー速度のワイヤーの太さへの依存性の定量的評価。圧力は 10 bar, 温度は  $-0.2^{\circ}\text{C}$

- 13) Gilpin, R. R. 1979 A model of the "liquid-like" layer between ice and a substrate with applications to wire regelation and particle migration. *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 235-251.
- 14) 吉田順五 1962 弾性ひずみのある氷の飽和水蒸気圧と融解点とに関する熱力学理論. 低温科学, 物理篇, **20**, 1-27.
- 15) Fletcher, N. H. 1973 The surface of ice. *In Physics and Chemistry of Ice*. Royal Society of Canada, 132-136.

### Summary

Regelation is a well-known phenomenon showing that a weighted wire passes through a block of ice at the melting point (a fast regelation mode). In most cases, however, a comparison of quantitative data based on the theory of pressure melting and refreezing with measured data shows a large discrepancy between them. Meanwhile, it is also known that the weighted wire passes through the ice block at markedly low velocities even at temperatures which are lower than the melting point of ice (a slow regelation mode). The present experiment was conducted to examine the mechanisms of the slow mode as well as a relation between the two modes.

Motion of a weighted wire was measured in a box, which was kept at a constant temperature within  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ , using the PID control unit at temperatures and pressures ranging from 0 to  $-3^\circ\text{C}$  and 3 to 70 bar respectively.

During an incremental increase in applied pressure from a lower pressure at temperatures of ice below the melting point, the velocity of a wire increased abruptly by a factor of about 1000 times at a pressure close to the pressure-melting point. The measured transition pressure between the slow and the much faster regelation mode agreed roughly with those expected from the Clausius-Clapeyron equation, suggesting that the fast regelation mode is strongly associated with the pressure melting of ice. Our experiments also revealed that the transition pressure between the two modes had only a small hysteresis; namely, the transition pressure from the slow mode was slightly larger than when it was reversed.

In the slow regelation mode a microscopic observation of the trace in ice which was left by the passing wire leads to classifying the behavior of the plane of passage into two types: under lower pressures the trace was fully filled with clear ice; under pressures higher than several tens of bars it had a large vapor cavity. The trace was much different from that in the fast mode where the trace showed a large number of water bubbles or air bubbles or both.

Two different types of temperature dependence of the wire velocity were found in the slow mode. For the temperature region below a temperature 2-3 times lower than the pressure-melting point in degrees Celsius the activation energy obtained was about 36 kcal/mol, which is nearly equal to that for the creep of ice. On the contrary, in the temperature range above it the velocity increased rapidly in compliance with the power law relationship. The following two mechanisms are considered to be associated with the slow regelation mode from these results.

The first mechanism is viscous flow of water in a liquid layer around the wire. It is thought that a fairly thin "liquid-like" layer exists between the ice and the wire even at a temperature lower than the pressure-melting point. The wire velocity limited by viscous resistance to a shear flow is obtained as

$$V_{\eta}(\mu\text{m/h}) = \frac{1}{6\pi\eta} \left( \frac{v_s}{v_l} \right)^2 \frac{h^3}{a^2} P = 2.8 \times 10^8 \frac{P}{a^2} (273.16 - T)^{-1.5}$$

where  $a$  is the radius of the wire and  $P$  the applied pressure. The second mechanism concerns itself with the formation of a creep, which allows pressured ice to diffuse around the wire. The velocity due to the creep of ice is

$$V_c(\mu\text{m/h}) = k_0 a P^3 \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) = 2.1 \times 10^{23} a P^3 \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right)$$

where  $Q_c$  is the activation energy for the creep.

It was revealed under the conditions of slow regelation that a combination of the above two mechanisms was capable of quantitatively explaining the effects of ice temperature, applied pressure, and the size of a wire on regelation velocity.