



Title	氷の塑性異方性と転位 : 立方晶Ic 構造をもたらす六方晶Ih の特異な物性
Author(s)	本堂, 武夫; Hondoh, Takeo
Description	2章 水系物質の物性研究フロンティア
Citation	低温科学, 64, 141-156
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8327
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION141-156.pdf





氷の塑性異方性と転位

～立方晶 I_c 構造がもたらす六方晶 I_h の特異な物性～

本堂 武夫 北海道大学

氷の物性の中でももっとも顕著な異方性を示す塑性について、転位論に立脚して解説する。氷結晶を作っている水素結合の強さはどの方向にもほとんど同じであるにもかかわらず、氷はあたかも底面に積み重ねたトランプのカードのように、底面すべりだけが卓越して生ずる。それ以外の変形は禁止されているかのようなのである。その直接の原因は、氷結晶中の転位の特異な性質にあるが、それをもたらすのは、六方晶である氷 I_h の中に潜む立方晶 I_c の構造である。この2つの結晶構造のエネルギー差が小さいために、転位は底面上でリボン状に拡張して顕著な塑性異方性をもたらす。しかし、このような転位の挙動を詳しく見てゆくと、底面以外の面ですべり変形が活発に働いているという意外な側面がみえてくる。

1. はじめに — 地球システムと氷 —

現在の地球環境も気候も雪氷圏 (Cryosphere) の存在なくしては語れない。特に、グリーンランドと南極に存在する巨大な氷の塊、氷床 (Ice sheet) は、地球システムの重要な構成要素である。現在の地球には、グリーンランドと南極にしか氷床は存在しないが、約2万年前の最終氷期最寒冷期 (Last Glacial Maximum: LGM) と呼ばれる時代には、北米大陸の北半分を覆っていたローレンタイド氷床やヨーロッパ北部のスカンジナビア氷床、南米パタゴニア氷床の存在が知られている。人類誕生以降の地質時代である第四紀の気候・環境は、このような氷床の変動すなわち氷期-間氷期変動によって特徴づけられる。この大規模な変動の周期は、ミランコビッチの10万年周期すなわち地球の公転軌道の変動周期に一致しており、日射量の変動がトリガーになっていると言われている。日射量の変動自体はそれほど大きなものではないので、この大規模な変動を説明するためには、何らかの増幅装置が必要である。

この増幅装置の主役が氷である。雪や氷は、太陽光を効率よく反射するので、寒冷化して地表や海面が雪氷で覆われると、ますます寒冷化が進むという正のフィードバック効果をもっている。したがって、氷床が拡大し始めるとどんどん拡大して寒冷化を加速し、逆に、氷床が後退 (縮小) し始めると、加速度的に温暖化が進む。さらには、氷床の縮小は海面の上昇をもたらす、氷床から流出する淡水は海流への影響を通じて地球規模の気候変動の引き金にもなる。

このような氷床変動の鍵を握っているのが、氷の塑性変形である。氷がもっと変形し易い物質であったなら、氷床はもっと薄っぺらで、海面はもっと高かったであろうし、その逆であっても、今の地球とはまったく異なる様相になっていたはずである。固体の氷が水に浮くという特異な性質が様々な自然環境の成り立ちにとって重要であるように、固体の氷がほどよい硬さで流動的であることが、現在の地球環境の形成にとって重要であったに違いない。

水の流動がニュートン流体のような線形の流動則に従うならば問題は簡単であるが、実際の氷は、流動速度が応力のべき乗に依存する非線形流体である。しかも、氷結晶は、どの方向から力を加えるかによって変形速度が大幅に変わる、塑性異方性の極めて強い物質である。これまでに、多くの氷床流動モデルが開発されてきたが、塑性の異方性を取り込むまでには至っていない。いずれ、モデルの精密化に進むときに、塑性異方性をいかに取り込むかという問題は必ず解決しなければならない課題である。

通常の水は、六方晶であり、この6回対称軸をc軸といい、これに垂直な面をc面あるいは底面という (基底面という場合もある)。多くの実験が示すように、氷では底面すべりが卓越して生ずる。あたかも積み重ねたトランプのカードを滑らせるかのような変形をする。氷の結晶構造には、たしかに底面に沿う層構造を見ることができる。しかし、同様の層構造はプリズム面にもあるし、層構造があると言っても、その層間の結合力が特に弱いわけではない。この点が、グラファイトなどとは決定的に違うところである。そもそも、氷の基本構造である、四面体配置の水素結合にはほとんど異方性がない。例えば、結合の強さに対応する弾性定数のc軸方向とそれに垂直な方向の相違は10%程度でしかない。さらに、もし底面すべりしか起きないとすると、氷は任意の形状になることができず、結局、氷河や氷床は流動できないはず

であるという結論にならざるを得ない。

このような疑問に転位論の立場から答えようというのが、本稿の目的である。できるだけ、専門外の方にも分かり易いように心がけたつもりであるが、どうしても専門的な説明にならざるを得ない部分をご容赦いただきたい。今後の利用を考えて、主な結論を図や表にまとめてある。また、本稿の主な部分は、すでに発表したレビュー (Hondoh, 2000)¹⁾ に基づいている。

2. 氷の塑性 —— 異常に大きな塑性異方性の発見 ——

氷の塑性の特徴は、底面すべりだけが卓越して生ずるという異常に大きな異方性にある。底面すべりの発見は、1891年のMcConnelの論文まで遡るということであり (中村, 1985)²⁾、研究史の長さに驚かすにはられない。その後、1950年代になって、Nakaya³⁾、Steinemann⁴⁾、Jellinek⁵⁾らによって、あいついで氷単結晶の変形実験が行われ、塑性異方性が明確になった。例えば、Nakaya (1958)³⁾ によって行われた単結晶の変形実験は明解である。用いられた実験手法は、学生実験などで弾性定数の測定法を学ぶために使われていた3点曲げ法という方法である。これは、図1(a)で2つの支点の真ん中に重りをぶら下げれば、試料は(b)のように変形するから、この小さな曲がりの大きさを測定すれば弾性定数が求まるという簡単な方法である。しかし、結果は(c)のように大きく折れ曲がったのである。弾性は、力を除くと元に戻る性質であるが、この場合は元には戻らない塑性変形が起こったのである。硬くて脆いと思われている氷が、このように柔らかく変形することも驚きであるが、さらに驚くべきことには、単結晶の方向を変えると(a)のま

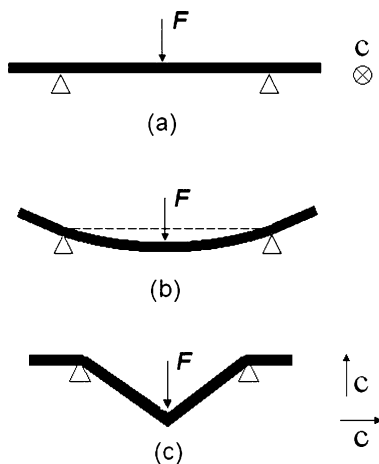


図1 氷の変形実験

までほとんど変形しない場合があることが明らかになった。もちろん、この場合も、わずかな弾性変形は生じているから、精密な測定をすれば、(b)のような変形を検出できる。しかし、(c)の変形量はこのような弾性変形よりもはるかに大きいし、弾性変形とは違って時間とともに変形は進行する。また、(c)のような変形が生ずるのは、氷結晶のc軸が紙面に平行な場合に顕著であり、紙面に垂直な場合はほとんど変形しない。なぜこのような結晶方位による違いが生ずるのか。このような氷の塑性変形のメカニズムを解明すべく、その後様々な研究が行われた。

ここでは、後の説明に必要な点だけを述べておこう。まず、図1(c)のような変形を行った後の氷試料をシュリーレン法などの特殊な方法で観察すると、底面(c軸に垂直な面)に沿って、多数の平行な線が見いだされた。Nakayaは、これをエレメンタリー・レイヤー (Elementary layer) と呼び、この層のすべりによって氷は変形すると考えた。また、吉田・若浜(1962)⁶⁾ および若浜(1962)⁷⁾ は、当時、金属の塑性をめぐって盛んに研究されていた転位論の概念をいち早くとり入れて、氷の塑性を解釈した。その後、Higashiら (1964)⁸⁾ およびMugurumaら (1965)⁹⁾ は単結晶の一軸圧縮あるいは引張り変形実験を行い、c軸を応力軸に平行あるいは垂直にした場合は、c軸を応力軸に対して45°傾けた場合の100倍もの変形応力が必要であることを見出し、氷の塑性異方性を定量的に明らかにした。

このような一連の研究によって、氷の塑性変形では底面すべりが卓越して生ずることが広く知られるようになった。しかし、そもそもなぜ底面すべりだけが卓越するのか、という根本的な問題の解決には、以下に述べるような転位論研究の進展を待たねばならなかった。また、結晶を任意の形状に変形するためには、5つの独立なすべり系が必要であり、底面すべり以外の未知のすべり系が存在するはずであるという疑問は、長い間、氷の塑性のミッシングリンクであった。

3. 結晶塑性学ダイジェスト

3.1 転位の存在条件

一般には硬くて脆いと思われている氷も、ゆっくり変形させると金属のように曲げることができる。そうであるからこそ、氷河は川のように流れ、氷床は水あめのように広がる。ただし、金属棒なら一瞬のうちに曲げることができるが、氷の棒を曲げるには、氷が折れてしまわない程度の小さな力を長時間かけ続けなければならない

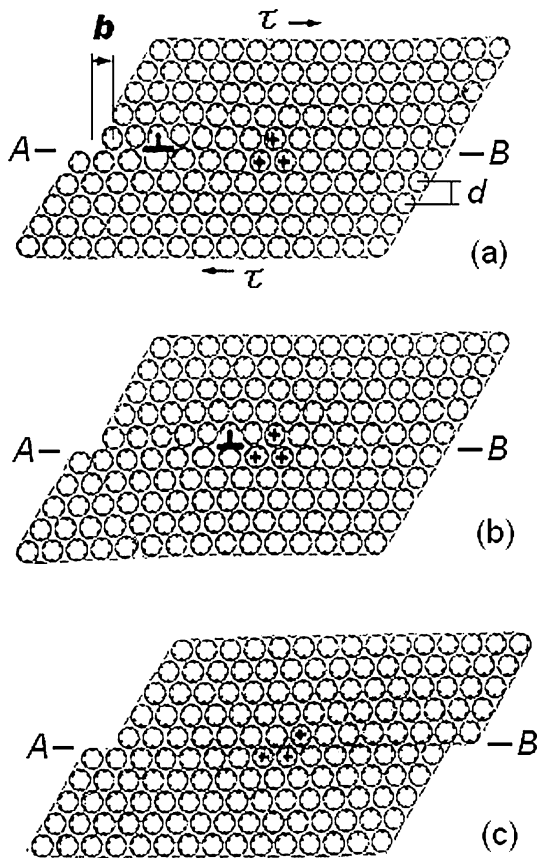


図2 転位のすべり運動による塑性変形

い。さらに、金属なら融点より十分低い温度でも変形させることができるが、氷は融点近傍でなければ塑性変形は起こらない。金属と氷のこのような違いは何に起因するのであろうか。この問いに答えるためには、転位(Dislocation)の特質を知る必要がある。

金属や氷のような結晶性固体(原子や分子が規則的に配列した固体)が変形するためには、原子間あるいは分子間の結合を切ってつなぎ変えをする必要がある。例えば、図2は金属結晶の模型であるが、結晶の上半分を右側に1原子間距離 b だけずらす場合を考えてみよう。まず、ある面 A-B を境に上下の結晶をいっせいに b だけずらすとすると、結晶を破壊するのと同程度の非常に大きな力が必要になる。これに対して、この図(a)にあるように、端から押し込んで、結晶の中に‘しわ’を作ってこれを動かす方が、はるかに小さな力で済む。この‘しわ’が転位と呼ばれる原子配列の乱れである。(b)を斜め目左下あるいは右下から原子列に沿って見ると、原子列の乱れた様子が良く分かる。このような規則的な原子配列に生じた乱れを格子欠陥と呼んでいる。

図1の転位を A-B 面に沿って右に移動させると、(c)のように、A-B を境に上下の結晶が b だけずれることに

なる。このずれを表すベクトル \mathbf{b} をバーガースベクトル(Burgers vector)と言い、A-B をすべり面(Slip plane, Glide plane)、このような転位の運動をすべり運動(Glide motion)と言う。また、図2では、平面的な結晶を描いているが、実際の3次元結晶を考えると、転位は線状の格子欠陥である。転位線と \mathbf{b} が直交する場合を刃状転位(Edge dislocation)、平行な場合をらせん転位(Screw dislocation)と呼んでいる。

では、どんなバーガースベクトルをもつ転位が存在可能か。図2(c)を見ると、A-B を境に1原子間距離のずれがある以外は、まったくもとの状態に戻っている。原子列に乱れは無い。そうでなければ、変形によって結晶構造が変わってしまうことになる。すなわち、バーガースベクトルは、格子ベクトルに一致していなければならない。さらに、転位の導入は、その周囲に大きな歪場を作るから、この歪エネルギーが大きすぎると転位は存在できない。通常、転位の自己エネルギー E_d は、転位の周囲の歪エネルギー(弾性エネルギー)と転位のコア部分のエネルギーをひっくるめて、以下のように表される(Hirth and Lothe)¹⁰⁾。

$$E_d = \frac{Kb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{aR}{b}\right) \propto b^2 \quad (1)$$

ここで、 b はバーガースベクトルの大きさ、 K と a はそれぞれエネルギー因子、コアパラメータと呼ばれる定数である。 R は、転位の歪場の到達距離に相当する量であり、もし1本の転位が円柱状の結晶の中心に存在するときは、 R は円柱の半径に等しくなり、多数の転位が存在するときは、その平均間隔の半分程度になる。 K は、弾性定数で表される量であり、弾性等方体ならば、刃状転位に対しては $K = \mu/(1-\nu)$ となり、らせん転位に対しては $K = \mu$ となる。 a は、結合の強さに依存する量であり、物質によって1~4程度の範囲の値を取る。柔らかい金属で1程度、シリコンなどの結合の強い結晶で4程度とされており、氷では2程度と考えられている。

式(1)で重要なのは、転位の自己エネルギーが、バーガースベクトルの2乗に比例することであり、 b の小さな転位がエネルギー的に有利である。例えば、図2でいっぺんに $2b$ だけずらせようとしても、転位のエネルギーが4倍になってしまうので、 b の転位が2回スweepする方が有利になる。

3.2 転位のすべり運動の条件

— パイエルス・ポテンシャル —

金属も氷も、このような転位のすべり運動によって変

形するという点では同じであるが、転位のすべり運動を起こさせるために必要な応力がまったく違う。図2において、転位がA-B面上を動くとき、周期的な原子配列のために、運動する転位が周期的なポテンシャルを感じるであろうことは容易に想像できよう。このポテンシャルをパイエルスポテンシャル (Peierls potential) と言い、それを乗り越えるために必要な応力 (転位に加わるせん断応力) をパイエルス応力と言う。パイエルス応力の大きさは、パイエルス・ナバロモデルによって以下のように表される¹⁰⁾。

$$\tau_p = \frac{2\mu}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi}{1-\nu} \cdot \frac{d}{b}\right) \propto \exp\left(-\frac{d}{b}\right) \quad (2)$$

ここで、 b はバーガースベクトルの大きさ、 d はすべり面の間隔であり、 μ と ν は、剛性率とポアソン比である。式(2)は、 d が大きいほど、また b が小さいほど、パイエルス応力が小さくなることを意味しており、転位のすべり運動のし易さが、結晶の幾何学的な条件だけで決まることを表している。もちろん、このような単純な関係は、式(2)を導いたモデルの単純さによるものであるが、結晶の塑性異方性を理解するには、十分な内容を含んでいる。

図1の場合で考えると d/b が最大になるすべり面は、A-B と等価な3つの原子面であり、原子がもっとも密に並んだ面である。実は、多くの金属が、図1で示すような球の最密充填構造を取り、この結晶構造がもっとも小さい d/b 値を与える。表1に、異なる結晶構造に対する d/b の最小値および式(2)で計算されるパイエルス応力の値をまとめた。この表から分かるように、最密充填構造である fcc や hcp 構造をとる金属のパイエルス応力は、結晶の破壊強度よりもはるかに小さい。したがって、このような金属は小さい力で容易に変形させることができる。それに対して、シリコンや氷などは、パイエルス応力が大きいので、少しくらいの力では転位を動かすことができないのである。無理に大きな力をかけると、変

表1 結晶構造とパイエルス応力

Crystal structure	τ_p/μ
fcc, hcp	$\approx 10^{-6}$
bcc	$\approx 10^{-3}$
Ionic crystal	$10^{-3} \sim 10^{-2}$
Diamond structure	$\approx 10^{-1}$
Ice I _h	$10^{-2} \sim 10^{-1}$

注：結晶の破壊応力は、 $10^{-3}\mu \sim 10^{-1}\mu$ である。

形する前に結晶が壊れてしまう。しかし、応力だけでは変形しないこれらの物質も、融点に近い温度になると変形するようになる。これは、転位が熱エネルギーの助けを借りてパイエルス・ポテンシャルを乗り越えられるようになるためである。

転位のこのような性質のために、氷のような硬くて脆い材料でも、温度が高ければ、小さな外力で変形させることができる。温度が十分高くなると、外力が働いていなくても、転位は熱活性化でパイエルス・ポテンシャルを乗り越えられるようになる。図3 (a) に示すようなキंक対が生成される。このキंक対の生成は、 x 軸の正方向にも負方向にも同じ確率で生ずるから、正味の変形は起こらないし、キंकのゆらぎ運動によって、キंक対がすぐに消滅する場合もあれば、大きく張り出す場合もある。そこに外力が働くと、正方向のキंक対生成頻度が負方向よりも高くなる。また、図3 (b) のように、個々のキंकもゆらぎながら徐々に前進 (ドリフト) して、転位はパイエルス・ポテンシャルを乗り越えて移動する。したがって、氷の場合は、金属とは違って力任せに変形することはできないが、力をかけ続けながら徐々に変形が進行するのを待てば、十分大きな変形をさせることができる。以上のような描像は、シリコンや氷のようなパイエルス応力の大きな結晶における転位の運動メカニズムと考えられており、キंक拡散モデルと呼ばれている。

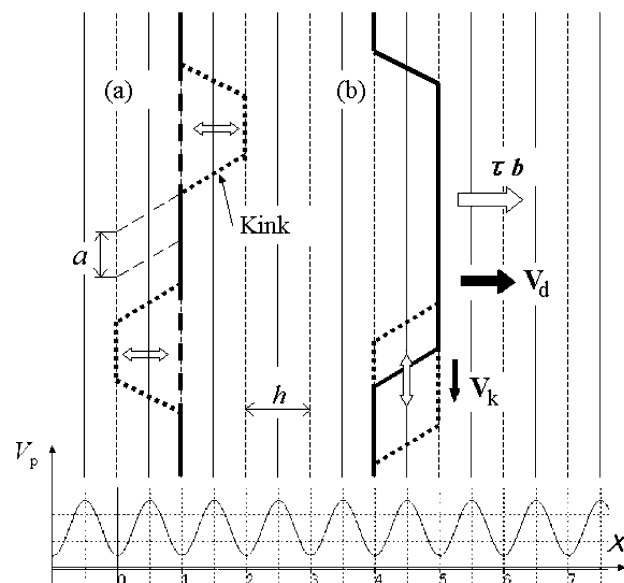
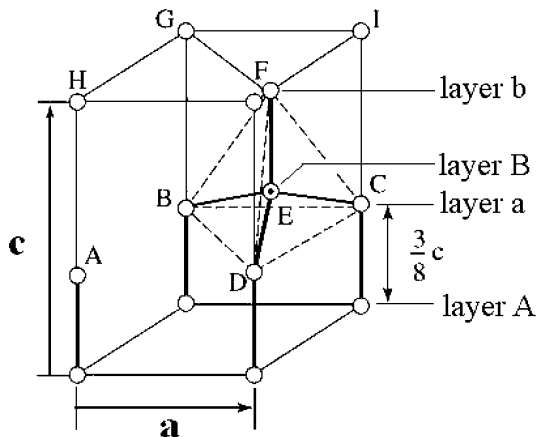


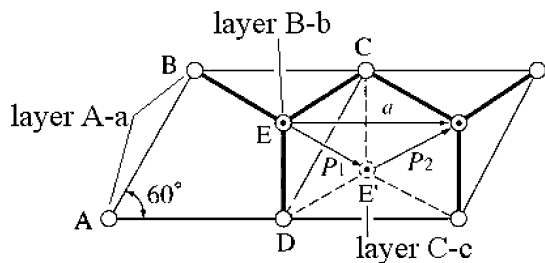
図3 パイエルス・ポテンシャル V_p を越える転位の運動 (a) 熱活性化によるキंक対の生成 (b) 応力下におけるキंकのドリフト

*バーガースベクトル b は紙面に平行 (すべり運動)

*せん断応力 τ が働くと、転位には、単位長さ当り τb の力が働く。



(a)



(b)

図4 氷I_hの結晶構造

(a) 単位胞, (b) 底面 (ABCD) への投影図

白丸がO原子位置, H原子は太線上に1個あって水素結合を形成. layer A, layer a等はc軸方向の原子面の層序を表す. layer Aとlayer aの間隔は, 四面体BCDFが正四面体ならば, $(3/8)c$ に等しくなるが, 実際はこれよりわずかに小さい. Eは四面体の重心位置にあって, 4本の水素結合を形成し, $(1/2)c$ の高さに位置している. (b)のlayer A-a等の表記は, layer Aとlayer aのO原子が同じ位置に投影されることを表している. その他の記号は本文参照.

4. 氷結晶中に存在可能な転位とすべり系

氷結晶中で存在可能な転位については, 1962年に吉田・若濱⁶⁾および若濱⁷⁾によって, 詳細に調べられている. 本稿の要点とも言うべき拡張転位についても当時すでに原子配置が議論されている. その後, X線トポグラフィによる転位の直接観察が行われて, 氷の転位の詳細な挙動が明らかにされた¹¹⁾.

前節で述べた2つの条件式(1)と(2)をあわせて考えることによって, 特定の結晶中で存在可能な転位とそのすべり運動による変形のモード(すべり系)を推定することができる. 氷結晶の場合, 図4のような単位胞の繰り返し構造になっているから, その基本並進ベクトル \mathbf{a} ($\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と表記)と \mathbf{c} ($\langle 0001 \rangle$ と表記) およびこれらの線形結合がバーガースベクトルの候補である. 表2に可能なバーガースベクトルとすべり系をまとめた. この表

表2 氷I_hの転位とすべり系¹⁾

Type of dislocation	Burgers vector ^{*1}	Self energy ^{*2}	d/b^{*3}				
			$\{0001\}$	$\{10\bar{1}0\}$	$\{11\bar{2}0\}$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{11\bar{2}2\}$
Perfect	\mathbf{a}	4.52 1	0.61	0.58		0.61	
	\mathbf{c}	7.36 2.7		0.35 0.31			
	$\mathbf{a+c}$	8.63 3.6		0.30		0.32 0.28	(0.22) (0.17)
Partial	\mathbf{p}	2.61 0.33	1.06		0.87		0.92
	$\mathbf{c/2}$	3.68 0.66		0.71 0.61			
	$\mathbf{p+(c/2)}$	4.51 1.0			0.50		(0.35) (0.55)

^{*1} $\mathbf{a} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\mathbf{c} = \langle 0001 \rangle$, $\mathbf{a+c} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$, $\mathbf{p} = \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\mathbf{p+(c/2)} = \frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$

^{*2} Self-energyは, $E_d \approx b^2$ と近似して, バーガースベクトルが \mathbf{a} の場合を1とした相対値.

^{*3} 各すべり系での最大値. ()書きは, 面間隔の狭い原子面をすべり面とする場合. 太字は, 特に重要なすべり系.

表3 氷のすべり系

Slip plane	Slip system
Basal	$\langle 11\bar{2}0 \rangle / \{0001\}$
Prismatic	$\langle 11\bar{2}0 \rangle / \{11\bar{0}0\}$ $\langle 0001 \rangle / \{11\bar{0}0\}$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle / \{11\bar{0}0\}$ $\langle 0001 \rangle / \{11\bar{2}2\}$
Pyramidal	$\langle 11\bar{2}0 \rangle / \{11\bar{0}1\}$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle / \{10\bar{1}1\}$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle / \{11\bar{2}2\}$

に, PerfectとPartialとあるのは, それぞれ完全転位(Perfect dislocation), 部分転位あるいは半転位(Partial dislocation)の意味であるが, 詳細は次節で述べる.

表2の完全転位だけを見ると, 氷結晶でもっとも優勢なすべり系は, 底面(0001)をすべり面とするバーガースベクトルが \mathbf{a} の転位であり, これを $\langle 11\bar{2}0 \rangle / \{0001\}$ と表記する. この結果は, 底面すべりが卓越するという実験結果と符合するが, この表をみる限り, ピラミッド面 $\{10\bar{1}1\}$ すべりも, 底面すべりと同等であるし, プリズム面 $\{10\bar{1}0\}$ すべりも遜色は無い. すなわち, 条件式(1)と(2)だけでは, 氷の塑性の特徴を理解することはできない. この点は, 次節で論ずることにして, 表2の完全転位から予想されるすべてのすべり系を図5と表3に示した. これらのすべり系すべてが活動するならば, 任意の塑性変形が可能であり, 先に述べたミッシングリンクは起こらないはずである.

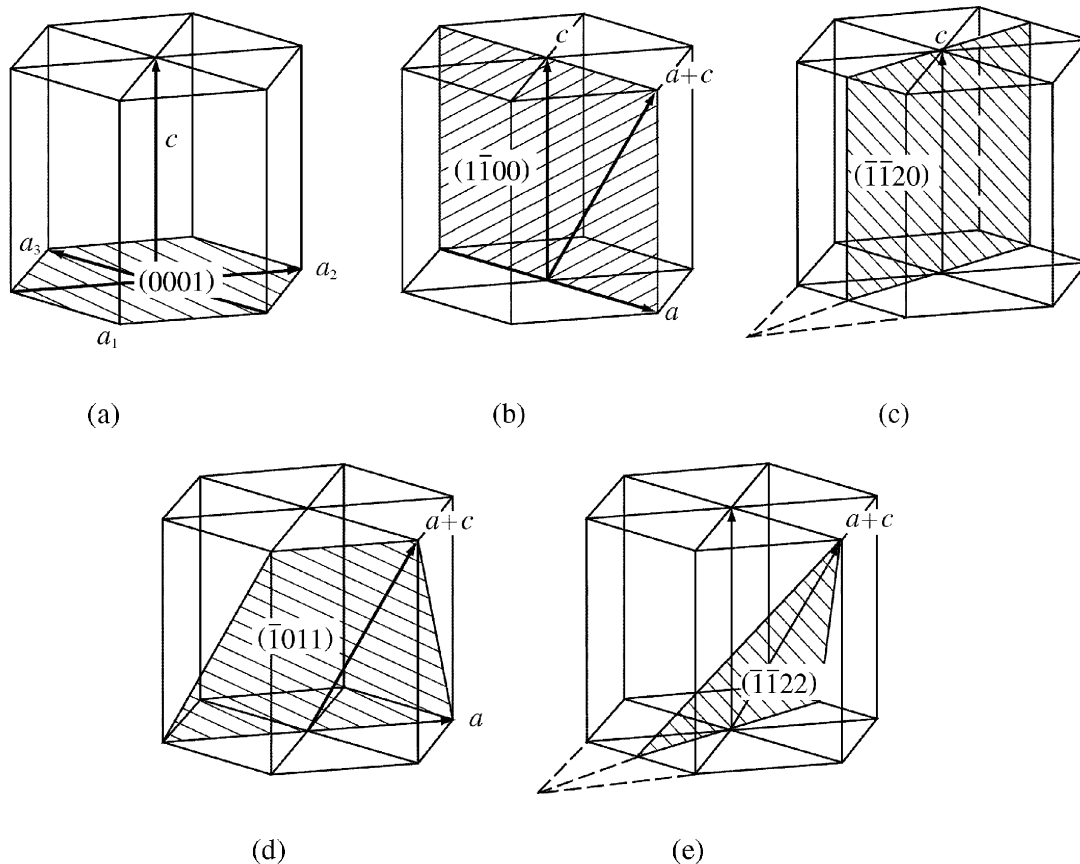


図5 氷のすべり系¹⁾
 (a) 底面すべり, (b) (c) プリズム面すべり, (d) (e) ピラミッド面すべり

5. 積層欠陥と拡張転位 — 六方晶 I_h の中に存在する立方晶 I_c —

5.1 積層欠陥と部分転位

先に述べたように、転位が通過した後は元の構造に戻らなければならないから、バーガスベクトルは結晶格子の並進ベクトル、すなわち \mathbf{a} と \mathbf{c} のなんらかの線形結合に一致している必要がある。しかし、結晶が元の構造とは違う準安定な構造を取り得る場合は、この限りではない。例えば図4 (b)で、並進 \mathbf{p}_1 は、Eにあった水分子を本来存在できないE'に移動させるので、結晶格子の並進ベクトルではない。しかし、並進 \mathbf{p}_1 がもたらす構造は、E'においても四面体配置の水素結合をつくるのが可能であり、部分的に準安定な構造として存在する可能性がある。

図6は、氷 I_h を a 軸方向から見た図であり、白丸は酸素原子の位置を表している。右側のA-a, B-b, C-cは、底面に投影したときに同じ位置を占める層につけた名称であり、図4 (b) の layer A-a, B-b, C-cに対応している。氷 I_h は六方晶の特徴として、A-aとB-bの繰り返

しになっている。この六方晶の上半分を図4の \mathbf{p}_1 だけ平行移動させると、図6 (b)の右半分のように、上下で層のずれが起こって、その間に部分的に立方晶 I_c の構造が現れる。この図では、立方晶の構造になっている酸素原子を黒丸で表してある。このずれを起こさせた面とそうでない面の境界に、部分転位が生ずる。図6は、積層欠陥の厚み、すなわち立方晶の層の数が少ない順に、バーガスベクトルが (a) $\mathbf{p} + \frac{1}{2}\mathbf{c} = \frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$, (b) $\mathbf{p} = \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0 \rangle$, (c) $\frac{1}{2}\mathbf{c} = \frac{1}{2}\langle 0001 \rangle$ の部分転位と積層欠陥が描かれている。

積層欠陥は、わずか1~3分子層の厚さの欠陥であるが、X線トポグラフィ法で観察することができる。図7の黒い面状の像が積層欠陥である。この場合は、図6 (a)の場合に相当する。このような積層欠陥は、氷に温度変化を与えると容易に生成されるもので、熱平衡で存在する自己格子間分子のシンク(冷却時)あるいはソース(昇温時)として働く。したがって、温度変化後の氷には部分的に立方晶の構造が存在する。ただし、その割合は、モル分率で高々 10^{-6} である。しかし、後述するように、氷結晶中の転位は、その平衡状態として積層欠陥を伴っ

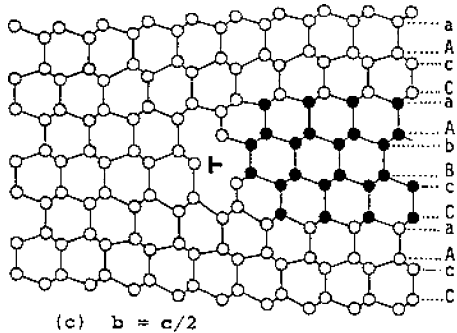
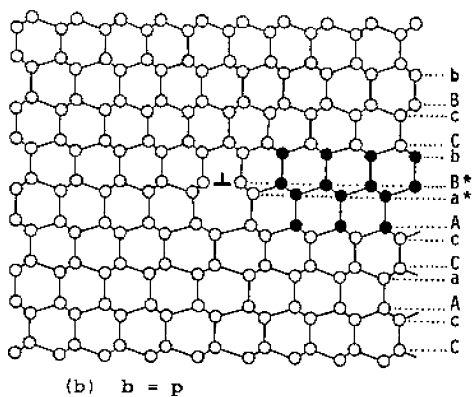
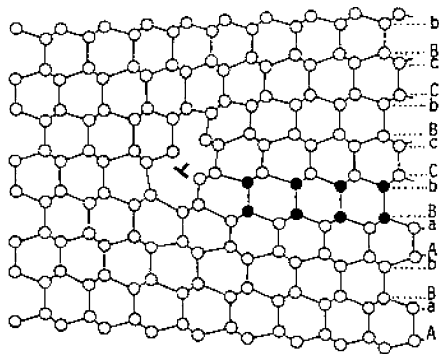


図6 氷の部分転位と積層欠陥¹²⁾

ており、変形によって大量の転位が導入されれば、積層欠陥の密度も上昇して、立方晶の割合も増加する。転位が高密度になっても、後述する拡張転位の幅が同程度だと仮定すると、大きな変形を受けた氷には、数%の立方晶が含まれている可能性がある。

5.2 積層欠陥エネルギー

図7のような数 mm²にも及ぶ大きな面積の積層欠陥が観察されるのは、積層欠陥エネルギーが低いからに他ならない。温度を一定に保つと、図7の積層欠陥は、自身のエネルギーで収縮してやがて消滅する。この過程を解析することによって、積層欠陥エネルギーを求めることができる。その結果は、表4にまとめてある。ただし、直接測定されたのは、欠陥ベクトルが $p+(c/2)$ の場合だ

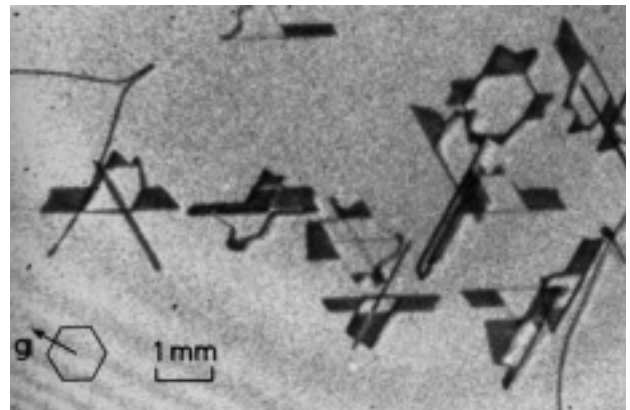


図7 X線トポグラフィで撮影された積層欠陥と部分転位¹³⁾

表4 氷 I_h における積層欠陥エネルギー¹⁾

Plane	Fault vector	Fault energy
(0001)	p	$\sim 0.6 \text{ mJ/m}^2$
	$c/2$	~ 0.9
	$p+(c/2)$	0.31
$\{10\bar{1}0\}$	p	未確定

けであり¹⁴⁾、他は、図6の I_c 層の数を単純に掛けただけである。 $\{10\bar{1}0\}$ 面上の積層欠陥については、直接観察されていないが、その存在を仮定した方が、図7のような積層欠陥の生成過程を理解し易いという理由でこの表に載せてある。(0001)面上と違って、四面体の水素結合を構成できないので、存在できたとしても、そのエネルギーは(0001)面上のそれと比べて相当大きいと考えられる。

以上のように、氷 I_h は六方晶を安定構造としてはいるが、準安定構造としての立方晶をその内部に常に持っている。その原因は、六方晶 I_h と立方晶 I_c のエネルギー差が非常に小さいということに尽きる。表4の積層欠陥エネルギーから、このエネルギー差を求めると、16 J/mol という極めて小さな値になる。

5.3 拡張転位

積層欠陥エネルギーが十分小さい場合、転位は、二つの部分転位に分かれて、図8のようなリボン状になる方がエネルギー的に有利な場合がある。これを拡張転位と呼んでいる。すなわち、図4で、いっぺんに a だけでなく、 p_1 と p_2 という2段階のずれの方が全体のエネルギーとして有利になる。拡張転位が存在するための必要条件は、拡張した方が転位の自己エネルギーが小さくなることであり、自己エネルギーを $E_d \approx b^2$ と近似すると、

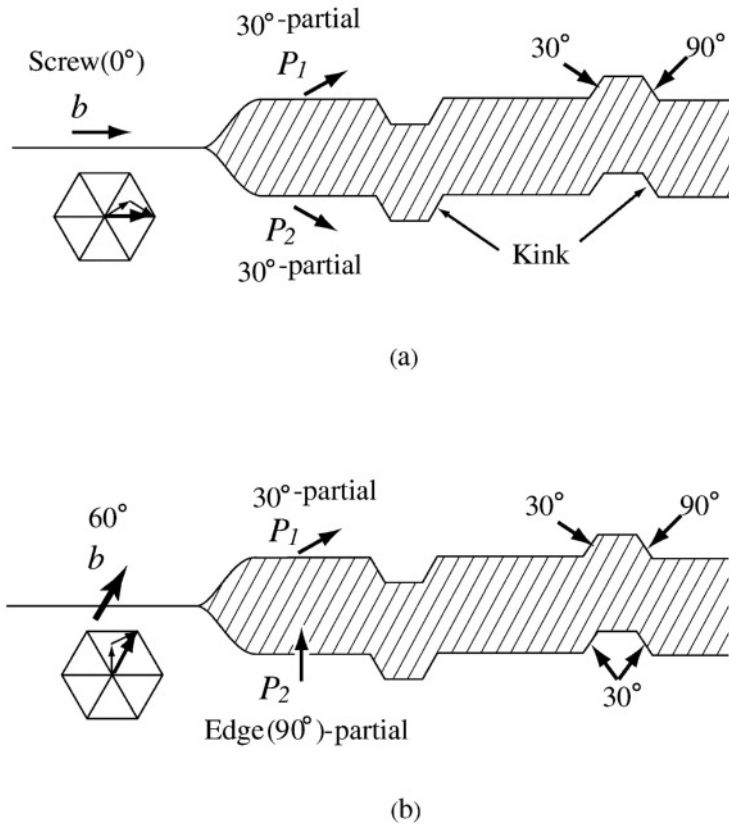


図8 拡張転位¹⁾. (a) らせん転位 ($\beta=0^\circ$), (b) 60° 転位 ($\beta=60^\circ$)

$$b^2 > p_1^2 + p_2^2 \quad (3)$$

となる。この条件の下では、2つの部分転位は弾性相互作用で反発して遠ざかろうとするが、間に挟まった積層欠陥が両者を引き寄せようとする。これがバランスした状態での拡張幅 w は、以下のように与えられる¹⁰⁾。

$$w = \frac{\mu b_p^2}{8\pi\gamma_s} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(1 - \frac{2\nu\cos 2\beta}{2-\nu} \right) \quad (4)$$

ただし、 γ_s は積層欠陥エネルギー、 b_p は、部分転位のバーガスベクトルの大きさ、 β は完全転位のバーガスベクトル b と転位線のなす角度、である。(3)の必要条件を満たしたとしても、 γ_s が大きくなって、拡張幅 w が転位芯の大きさ程度になると、部分転位間の反発力が消滅するので、拡張転位は存在できない。

氷の場合、底面上の積層欠陥エネルギーが非常に小さいので、表5に示すように、この拡張幅は驚くほど大きな値になる。次節以下で説明するように、このことが、異常に大きな塑性異方性をもたらす原因である。非底面上の転位も拡張している可能性はある。しかし、非底面上の積層欠陥は四面体結合を構成できないので、そのエネルギーは底面よりも相当大きいと推定される。詳細は

表5 氷における拡張転位¹⁾

Plane	Perfect dislocation	β	Dissociation reaction	Extended width W (nm)
(0001)	a	0°	$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$	24
		60°	$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$	47
		90°	$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$	55
(0001)	c	90°	$\mathbf{c}/2 + \mathbf{c}/2$	125
		90°	$(\mathbf{c}/2 + \mathbf{p}_1) + (\mathbf{c}/2 - \mathbf{p}_1) : \beta=0^\circ$ for \mathbf{p}_1	240
		90°	$(\mathbf{c}/2 + \mathbf{p}_1) + (\mathbf{c}/2 - \mathbf{p}_1) : \beta=90^\circ$ for \mathbf{p}_1	180
(0001)	a+c		$(\mathbf{c}/2 + \mathbf{p}_1) + (\mathbf{c}/2 + \mathbf{p}_2) : \beta=0^\circ$ for \mathbf{a}	410
			$(\mathbf{c}/2 + \mathbf{p}_1) + (\mathbf{c}/2 + \mathbf{p}_2) : \beta=90^\circ$ for \mathbf{a}	470

分かっていないが、これを結晶粒界エネルギー (~ 65 mJ/m²) 程度と仮定すると、式(4)から、拡張幅は原子間距離のオーダーになり、拡張していないという結論になる。ここでは、このような仮定のもとに、非底面上の転位は完全転位であるとして議論を進める。

6. 氷結晶における転位の配列と塑性異方性

6.1 転位のテラス構造とダイポール

前節で述べたように、氷の転位の特徴は、底面上で拡

張していることにある。では、この特徴が、転位の配列や挙動にどのような影響をもたらすであろうか。Fukudaら¹²⁾は、拡張幅 w が非常に大きいことから、底面上の転位が非底面上に移動するクロススリップが極めて困難であることを明らかにした。例えば、図5の(a)で、バーガースベクトルが $\mathbf{a}_1 = \frac{1}{3}[2\bar{1}10]$ のらせん転位(転位線が \mathbf{a}_1 に平行な場合)を考えてみよう。同図(b)および(d)にあるように、この転位は、底面(0001)だけではなく、プリズム面(01 $\bar{1}$ 0)およびピラミッド面(01 $\bar{1}$ 1)をすべり面として運動することができるから、これらの面上を渡り歩くクロススリップが可能はなはずである。しかし、底面上で拡張している転位にとっては、拡張を閉じて完全転位にならなければ、プリズム面あるいはピラミッド面にクロススリップすることができない。拡張を閉じさせるためには、2つの部分転位の反発力を上回る力が必要であり、障害物などにパイルアップ(Pileup)した転位群など、相当大きな応力集中が必要である。したがって、ほとんどの転位は、底面上のみを運動する。ただし、表面では部分転位間の反発力が弱まって、拡張転位が閉じる場合があることが知られており、表面付近の転位の挙動は、バルク中の挙動とは異なっていると考えるべきである。実際、X線トポグラフィで、表面付近の転位の特徴的な挙動が観察されているし、かつて行われたエッチピットによる転位の挙動にも¹³⁾、表面だから起こる現象が含まれている。むしろ、エッチピット観察では、完全転位の挙動を見ていると考えるべきであろう。実際、過去のエッチピット観察例には、図5に示した様々なすべり系に対応すると思われる挙動が見て取れる。

しかし、バルク中でも、転位は底面上のみに横たわっているわけではない。福田¹⁰⁾は、転位線が底面を横切る場合の安定な配置として、図9(a)のようなテラス構造を提唱した。すなわち、底面上の長い拡張転位とそれをつなぐ非底面上の短い完全転位セグメントの繰り返し構造が安定になるという考えである。このようなテラス構造の直接観察は行われていないが、温度変化によって発生する転位ダイポールや応力下の転位の増殖は、このような構造が存在することの間接的な証拠である。このようなテラス構造は、温度変化や応力下で発生する転位ダイポールの構造にも同様に現れるはずであり、同図(b)および(c)のような構造が考えられる。さらに、このような転位ダイポールは、表面や結晶粒界からも発生すると考えられており、後述するように、この非底面セグメントの挙動が、氷の塑性を特徴づけていると言っても過言ではない。もちろん、このようなダイポールが現れる原因は、転位が底面上で拡張しているからに他ならない。

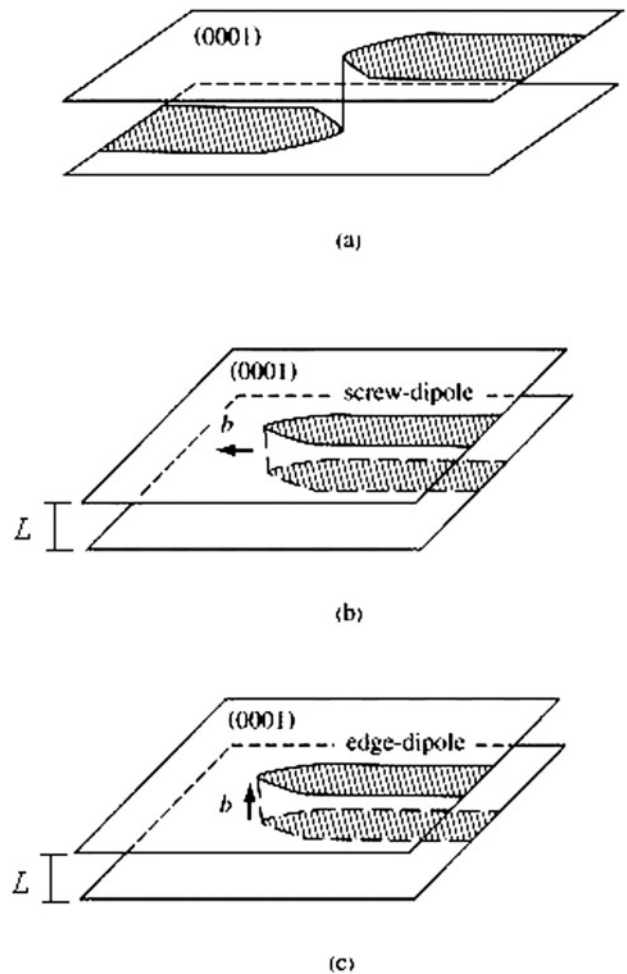


図9 転位のテラス構造とダイポール^{1,12)}

なお、すべり面上の転位の折れ曲がりやキックと呼ぶのに対して、すべり面を離れる折れ曲がりやジョグと呼ぶ。図9の非底面セグメントが、複数の原子面を超える場合は、スーパージョグと呼ぶが、実際は数 μm を越える極めて長いスーパージョグであり、本稿では転位セグメントと呼ぶことにする。

6.2 氷の塑性変形モード

— 非底面すべりによる特異な変形 —

以上のような転位の特質のために、氷の塑性変形は、変形方向によってまったく違う様相を呈する。図10に、 c 軸と外力の関係を変えた場合に生ずる変形の特徴を模式的に示した。(a)は、底面にせん断応力が働く場合であり、バーガースベクトル \mathbf{a} の転位が次々と同じ底面上をスイープして、結晶を横切る底面全体にわたって均質なずれを生じさせる。これが転位のすべり運動による一般的な変形であり、氷の底面すべりはその典型的な例であると言えよう。実は、底面すべりにも氷独特の問題が係わっているのが、この点に関しては

非底面すべりの説明の後にもう一度触れたい。

図 10 の (b) と (c) は、底面にせん断応力が働かない場合であり、(a) とはまったく異なる変形挙動を示す。(b) では、c 軸に垂直な方向に外力が働いており、プリズム面とピラミッド面の両方にせん断応力が働く。この場合は、図 9 (b) の転位ダイポールが変形の主役であり、図 10 (b) に描かれているように、次々に発生した転位ダイポールが反対側の表面に抜けることによって、表面に特徴的な段差が現れる¹⁶⁾。この図には、ダイポール先端の刃状転位がプリズム面上を動く場合を描いているが、実際には、ピラミッド面上も同様に移動可能であり、両者が同時に生ずると考えるのが自然である。この変形モードで生ずる表面の段差は、六車¹⁷⁾によって観察されており、X線トポグラフィによる転位の挙動の解釈に用いられている¹⁸⁾。

図 10 の (a) と (b) の違いをもたらしているのは、(b) では転位が底面 (0001) 上で拡張しているために、プリズム面 (10 $\bar{1}$ 0) をスイープするような運動ができない点にある。むしろ、変形によって次々と底面上にらせん転位が生成され、それらは転位間の反発力によって底面上に広がってゆく。すなわち、底面には外力によるせん断応力が働いていないにもかかわらず、堆積した転位の反発力によって底面すべりが引き起こされる。

ここで、(a) の場合に戻ると、この配置でもプリズム面にせん断応力が働いており、上記と同様な転位ダイポールが生成される。その結果、上記と同様に底面上にらせん転位が供給され、かつ底面に働くせん断応力に

よって、図 (a) のようなすべり変形が生ずる。しかも、後述するように、プリズム面上の転位のモビリティは底面上のそれより一桁大きいから、(a) に描いたような教科書的な転位の増殖よりも、この増殖メカニズムの方が優勢であると考えられる。外見的には、底面すべりのみが卓越しているように見えるが、実は、非底面すべりが同時に起きていて、底面すべりを先導しているのである。

図 10 (c) では、c 軸に平行な方向に外力が働いており、ピラミッド面のみでせん断応力が働く。この場合に働き得る転位は、バーガスベクトル $\mathbf{a} + \mathbf{c} (= \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle)$ の転位のみであり、この場合は図 9 (c) のタイプの転位ダイポールが働く。すなわち、図 10 (c) に示すように、ピラミッド面 (10 $\bar{1}$ 1) 上をらせん転位セグメントが移動することによって変形が起こる。その結果、(10 $\bar{1}$ 1) 面と (0001) 面の交線に沿って、刃状転位が残ることになる。この刃状転位のバーガスベクトルは、底面と平行ではないので、底面上をすべり運動することはできない。しかも、この転位は、底面上で拡張しているから、どの方向にもすべり運動のできない不動転位 (Sessile dislocation) となる。したがって、(b) の場合とは違って、同じ転位源から発生する後続の転位ダイポールは同じすべり面を同じように進むことができず、不動転位が上昇運動で移動するのを待たなければならない。この上昇運動は水分子の拡散を必要とするから、この変形は非常に遅い過程になる。しかし、大きな外力を加えれば、表面のあちこちの転位源から多数の転位ダイポールが発生して、次々とピラミッドすべりを引き起こして、底面上に多数

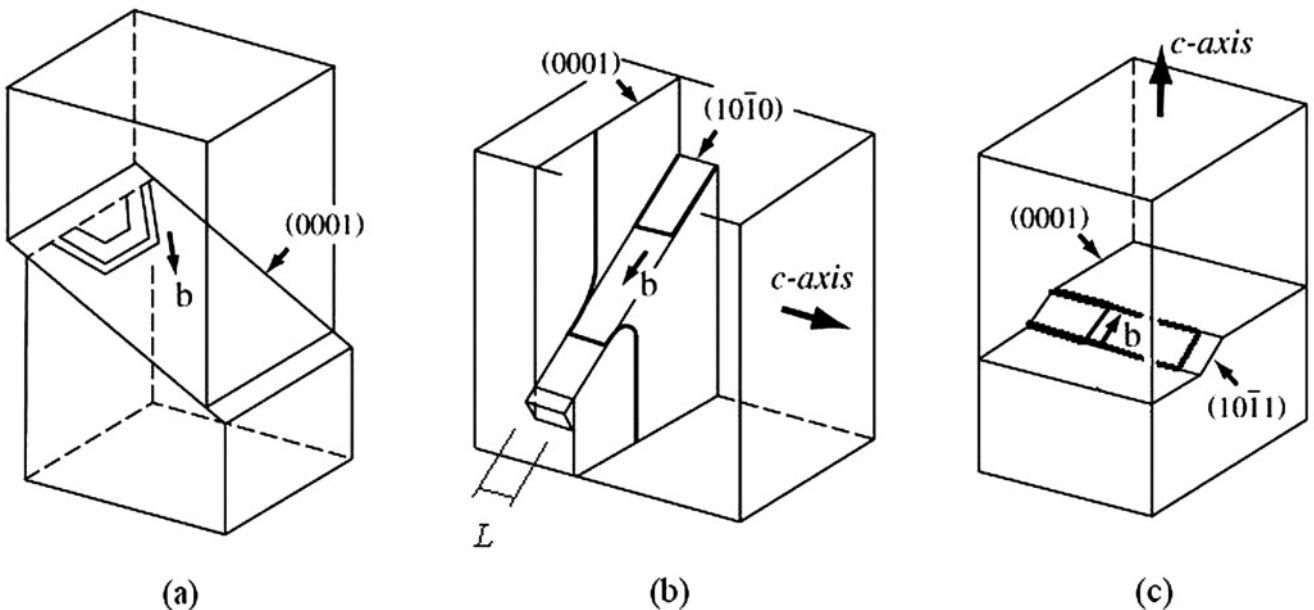


図 10 氷における変形モード¹⁾。(a) 底面すべり (上下方向に引張り応力), (b) プリズム面すべり (上下方向に圧縮応力, 図 6 (b) に対応している), (c) ピラミッド面すべり (上下方向に引張り応力あるいは圧縮応力)

の $a+c$ 刃状転位を残すことになる。この変形モードのもう一つの特徴は、表面に段差を作らないことである。図 10 (c) の側面に到達したらせん転位は、 $(10\bar{1}1)$ 面を b の方向にすべらせるから、この側面には、すべり痕に相当する線は現れず、両端に刃状転位が頭を出すだけである。ただし、この非底面すべりが引き続いて起こると、多数の刃状転位が 1 箇所に集積して、いわゆるウイング・クラックを生ずることになる。

表 7 にリストアップしてあるように、上記で説明しなかったこの他の非底面すべりも可能である。そのメカニズムは、上記のいずれかの場合と同様に考えることができる。以上のように、ミクロなスケールで氷の塑性変形を見ると、非底面すべりは底面すべりに劣らず活発に活動している。むしろ、非底面すべりが底面すべりを先導していると言っても過言ではない。しかし、マクロなスケールで見ると、非底面すべりは局所的な変形をもたらすばかりで、試料全体の変形にはほとんど寄与しない。しかも、非底面すべりが起こったとしても、観察される転位のほとんどは底面上に並ぶばかりで、一見しただけではそれが非底面すべりの結果であるとは思えないという特殊事情のために、底面すべりばかりが注目されてきたのである。

6.3 転位の増殖とエレメンタリー・レイヤー

以上のような氷の転位の特徴から、エレメンタリー・レイヤーの形成過程が見えてくる。エレメンタリー・レイヤーの実体は、昔から推定されていたように、転位が密集した層であることは間違いないであろう。転位の周囲には広範囲に及ぶ弾性歪があって、これが光を散乱する。迷光を徹底的に抑えた実験では、1本の転位を光散乱法で観察することもできる。転位密度の大きく異なる層が互層をなしていれば、シュリーレン法などの方法で層構造を観察することができよう。ではなぜ、転位密度の大幅に違う層ができるのか。これを理解するには、転位の増殖過程を知る必要がある。

図 9 (a) で述べたテラス構造が連なっている状態を考えると、底面上に拡張した転位の両端を 2 つの非底面セグメントがピン止めすることになるから、フランク・リード源と呼ばれるメカニズムが働いて、底面上の転位が増殖する。図 11 の X 線トポグラフは、そのような観察例である。若浜⁷⁾ は、フランク・リード源を増殖源とする増殖過程を考えて、Nakaya の言うエレメンタリー・レイヤーの間隔を定量的に論じている。氷結晶中にはこのような増殖源が相当な密度で存在していることは確かであるが、実際の塑性変形では、表面から導入される転位の方が圧倒的に多い。むしろ、図 9 (b) のような転位ダイポー

ルが表面の発生源から供給されると考える方が、X 線トポグラフィの観察結果と符合する。すなわち、表面の同じ発生源から転位ダイポールが次々と発生することによって、底面上の転位が増殖する。したがって、この転位ダイポールの幅だけ隔てて転位密度の大きな層が生ずることになる。もちろん、同じ発生源でも常に同じ幅のダイポールを生成するとは限らないし、密集した転位間の相互作用もあるので、高密度層もある程度厚みをもつであろう。

転位ダイポールの幅は、非底面上に働くせん断応力の大きさに決まる。転位ダイポールは自身の線張力で収縮しようとするから、これが成長するためには線張力に打ち勝つせん断応力が、先頭の非底面セグメントに働かなければならない。幅 L のダイポールに対してこの応力 τ_c は、

$$\tau_c \approx \frac{\mu b}{L} \quad (5)$$

と書けるから、幅 L の小さいダイポールほど大きな応力を必要とする。逆に、ある応力 τ_c では、(5)式で与えられる L より幅の狭いダイポールは発生しない。この値より大きな幅のダイポールは生成可能ではあるが、大きな L のダイポールほどその生成確率は小さくなるから、結局、ほぼ(5)式で与えられる幅のダイポールが生成されると考えて良い。すなわち、この値がエレメンタリー・レイヤーの間隔に相当する。 L は、0.1 MPa のせん断応力に対して 10 μm 程度になり、ほぼ観察されている値である。

7. 転位の運動速度

7.1 転位のすべり運動の直接観察

転位の直接観察は、1960年代からX線トポグラフ法を使って精力的に行われた¹¹⁾。図 11 は、シンクロトロン放射光トポグラフィを使って撮影された転位の運動の様子である。おそらく点 A の位置に、図 9 のような非底面上のセグメントがあって、これを支点にしてその上下の底面上で転位がすべり運動をすることによって、転位が増殖されているものと考えられる。また、転位が移動中に徐々にパイエルス・トラフに沿って直線状になる様子が分かる。

これまでに測定された転位の運動速度に関するデータを表 6 にまとめた。測定方法は、いずれも X 線トポグラフ法で転位を直接観察する方法である。用いられた測定応力の範囲では、転位の移動速度 V_d と応力 τ の間に比例関係があり、モビリティ M をその比例定数として定

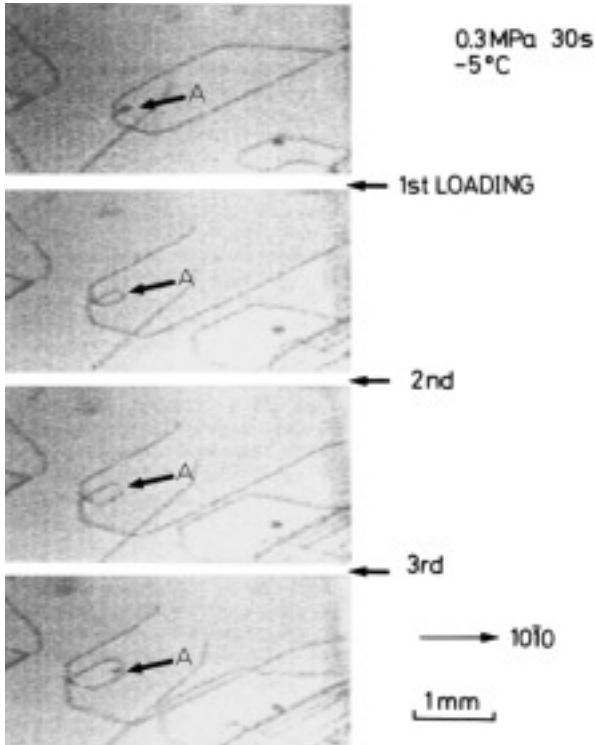


図11 転位の運動と増殖。(シンクロトロン放射光トポグラフィ)

義できる。

$$V_d = M\tau \quad (6)$$

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (7)$$

ただし、 k_B はボルツマン定数である。表6には、 -20°C における M と M_0 、および活性化エネルギー Q を載せてある。

-20°C 、 1MPa の下では、底面上の転位は、 $1\sim 3\ \mu\text{m/s}$ の速度であるのに対して、非底面上を移動する転位セグメントは、その約10倍の速度で移動する。氷がもっぱら底面すべりで変形すると考えていた当時は、この結果は驚くべきものであった。変形しないはずの非底面上の方が、転位は動きやすいというのである。しかし、すでに説明したように、この事実こそが氷の塑性を特徴づける重要な性質である。

7.2 転位の運動メカニズム — キンク拡散モデル —

氷のようにパイエルス応力の大きい結晶では、転位は熱活性化によってパイエルス・ポテンシャルの山を越える(3.参照)。このような場合、キンク拡散モデルがもっとも妥当なモデルと考えられている。図3(a)のように、熱活性化で生成されるキンクをサーマルキンク (Thermal kink) と呼び、その平衡濃度は以下のように表され

表6 氷結晶中の転位のモビリティ*1

	Q (eV)	M_0^{*2} (m/s \cdot Pa)	Mobility at -20°C ($\mu\text{m/s}\cdot\text{MPa}$)	Reference
Basal screw	0.75	1500	1.3	Okada et al., (1999) ¹⁹⁾
	0.95		1.0	Shearwood et al. (1991) ²⁰⁾
Basal 60°	0.69	130	2.6	Okada et al., (1999) ¹⁹⁾
	0.87		2.0	Shearwood et al. (1991) ²⁰⁾
Basal curved	0.62	6.4	2.9	Yamamoto ^{*3}
			2.6	Yamakami et al. (1992) ²¹⁾
Non-basal edge	0.61	24	14.5	Hondoh et al. (1990) ¹⁸⁾
	0.63		22.0	Shearwood et al. (1991) ²⁰⁾

*1 測定は、すべてパーガースベクトルが $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の転位。

*2 キンク拡散モデルでは、 M_0 は温度の関数である。

*3 Fukuda et al.¹²⁾ に引用されたデータ (原典は、山本²²⁾)。

る¹⁰⁾。

$$C_k = \frac{2}{a} \frac{1}{\exp\left(\frac{F_k}{k_B T}\right) + 1} \approx \frac{2}{a} \exp\left(-\frac{F_k}{k_B T}\right) \quad F_k \gg k_B T \quad (8)$$

ただし、 F_k はキンクの生成自由エネルギーであり、生成エネルギー E_k と生成エントロピー S_k を用いて、 $F_k = E_k - TS_k$ と書ける。 a はパイエルス・トラフに平行な方向の格子周期である (図3(a))。

一方、応力下では図3(b)のように、キンクは前進ジャンプと後退ジャンプを繰り返しながら、徐々に応力方向に移動する。この時のドリフト速度は、以下のように表される。

$$V_k = \frac{bh\tau}{k_B T} a^2 \nu \exp\left(-\frac{F_m}{k_B T}\right) \quad (9)$$

ただし、 F_m はキンク移動の自由エネルギーであり、移動の活性化エネルギー E_m と活性化エントロピー S_m を用いて、 $F_m = E_m - TS_m$ と書ける。式(8)と(9)を用いて、転位の速度 V_d は、以下のように書ける。

$$\begin{aligned} V_d &= hC_k V_k \\ &= \tau \frac{2h^2 ab}{k_B T} \nu \exp\left(-\frac{F_k + F_m}{k_B T}\right) \\ &= \tau \left[2h^2 ab \nu \exp\left(-\frac{S_k + S_m}{k_B}\right) \right] \frac{1}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_k + E_m}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

表6の Shearwood et al.²⁰⁾ の活性化エネルギーはこの式の温度依存性に基づいて、 $E_k + E_m$ を求めたもので

あるが, Hondoh *et al.*¹⁸⁾ および Okada *et al.*¹⁹⁾ の活性化エネルギーは, 式(7)によって求められている. 式(10)と(7)を比較すると, M_0 は温度に依存することになるので, 両者の活性化エネルギーの比較には注意が必要である. しかし, 実質的には測定温度範囲が狭いこともあって, どちらの方法で求めてもほとんど同じ値が得られる. すなわち, $Q \approx E_k + E_m$ とみなして差し支えない.

以上のようなキンク拡散モデルを導入しても, 実測されるのは C_k と V_k の積であって, それぞれを独立に決めることはできない. そのために, 転位のすべり運動のメカニズムに関する議論は常に隔靴搔痒の感を免れなかった. Hondoh²³⁾ は, 曲線状の転位が運動とともに直線的になってゆく過程を解析すれば, C_k と V_k を分離して決めることが可能であることを指摘した. 詳細は省略するが, この方法では, 曲線状の転位は, サーマルキンクに加えて幾何学的なキンクを持っている分だけ, 式(10)よりも速く運動できるということを利用する. その後, Okada *et al.* (1999) は, シンクロトロン放射光トポグラフィを用いて, 融点直下まで転位の運動を撮影して, C_k と V_k を分離して決定した. 最終的に, キンクパラメータ E_k および S_k , E_m , S_m が表7のように報告されている.

表6と7から, 氷における転位のすべり運動の特徴が見えてくる. まず, Basal curved と Non-basal edge の Q は E_m にほぼ等しい. すなわち, これらの運動は, 幾何学キンクが十分な密度で存在するために, サーマルキンクの濃度 C_k には依存しない. 次に, 60° 転位は, らせん転位の約2倍のモビリティであるが, その違いは部分転位にある. 表7によれば, このモビリティの相違をもたらすのは, キンクの生成エネルギーの違いである. 図7に示すように, らせん転位は2つの30°部分転位に分かれるのに対して, 60°転位は30°部分転位と90°(刃状)部分転位に分かれる. さらに, 30°部分転位にできるキンクは, 30°と90°のキンクであるのに対して, 90°部分転位にできるキンクは, 30°キンクのみである. このことと表7の結果を比較すれば, 30°キンクだけでできるキンクの方が生成され易いという結論になる.

表7 転位キンクのパラメータ¹⁹⁾

β	E_k (eV)	S_k/k
0°(screw)	0.16	4.9
60°	0.08-0.09	2.2-2.5
β	E_m	S_m/k
0°(screw), 60°	0.62	11.3-11.6

すべて, 底面上, バーガースベクトル \mathbf{a} の場合.

一般に, 刃状転位のエネルギーの方がらせん転位のエネルギーよりも大きいから上記の結論は妥当なものと言える. 大雑把な見積りとして, キンクのエネルギーを長さ h の転位のエネルギーに等しいと考えると, 90°キンクに対しては, $\mu h b_p^2 / (1-\nu) \approx 0.23$ (eV) となり, 30°キンクに対しては, $\mu h (b_p \sin 30^\circ)^2 / (1-\nu) + \mu h (b_p \cos 30^\circ)^2 \approx 0.17$ (eV) となる. したがって, 90°キンクの生成を必要としない90°部分転位の方が, キンク密度 C_k が大きくなる. 90°部分転位は, 30°部分転位を伴って動かなければならないから, この C_k の違いがそのまま転位速度 V_d の違いになるわけではないが, 大筋において妥当な解釈が得られたと言える.

もう1点触れておきたいことは, 転位の速度が融点直下で異常に大きくなるという事実はあるか, という問題である. Perez *et al.*²⁴⁾ 以来この問題は何度か議論されてきたが, 明確な結論は得られていなかった. 実際, われわれの測定でも -2°C 以上で転位速度が異常に大きくなることが見出されている²¹⁾. しかし, Okada *et al.*¹⁹⁾ の解析によると, -0.2°C まで異常はないというのが結論である. では, それ以前の測定にはいかなる問題があったのであろうか.

実は, 応力が働かない状態の転位は, 自然に曲線になる. これは, キンク対がランダムに生成されるために, マクロな形状としては必ずしもパイエルス・トラフに沿っている必要はないからである. このような傾向は, 融点に近づくほど顕著になる. この状態で応力をかけると, 転位は移動しながら次第にパイエルス・トラフに平行な直線になってゆく. Okada *et al.*¹⁹⁾ のデータは, 転位が十分移動して, 定常状態になったところで測定したデータであるのに対して, それまでの測定ではこのような注意が払われていない. 定常状態に達する前の曲線の転位は, 表6にもあるように, 大きな速度で移動する. 融点に近いほど, パイエルス・トラフから離れた転位を測定する可能性は高く, 大きな速度が得られることになる. したがって, 少なくとも十分小さい応力下では, 転位速度のアレニウスプロットは融点直下でも低温側の延長線上にあって, 特に異常はないと結論できる¹⁹⁾.

8. 塑性変形のメカニズムと流動則

前節までの議論をもとに, 氷におけるすべり系とそれによって生ずる歪成分および転位の特徴などを表8にまとめた. この表には, 転位の上昇運動による変形も含めてある. 結晶の塑性変形は, 転位のすべり運動だけではなく, 自己拡散によっても生ずる. 氷のように, 融点に

近い温度での変形が問題になる場合は、拡散による変形（拡散クリープ）は無視できない。拡散クリープのメカニズムとしては、バルクを通した拡散が主役の Nabarro-Herring クリープおよび粒界拡散が主である Coble クリープが良く知られている。しかし、氷のように結晶粒が大きい場合、これらの拡散クリープによる変形は非常に小さな歪速度になる。しかし、ここに転位の上昇運動が関与すると、結晶粒径にはよらない拡散を伴う変形メカニズムが可能となり、十分大きな歪速度を与える。そういう意味で、表 8 には、可能な転位の上昇運動も入れている。

最後に、応力と歪速度の間にどのような関係（変形則あるいは流動則）が成り立つかという点をまとめて、本稿の締めくくりとしたい。まず、一般論として、バーガースベクトル b の転位が、平均速度 \bar{V}_d で運動すると、歪速度は以下のように表される。

$$\dot{\epsilon} = \rho_m b \bar{V}_d \quad (11)$$

ただし、 ρ_m は変形に寄与する転位の密度である。氷多結晶の変形では、転位は結晶粒界で止められてしまうので、変形の進行によって堆積する転位が後続の転位の運動を抑制するようになる。その結果、与えられた応力 σ に対して転位密度の定常状態が達成されると考えられる。このとき、 $\rho_m \propto \sigma^2$ という関係が成り立つので、 $\bar{V}_d \propto \sigma$ と合わせて、 $\dot{\epsilon} \propto \sigma^3$ という 3 乗則が成り立つというのが、転位論の結論である。

しかし、定常状態で変形を律速するのは、結晶粒界に

堆積した転位を消滅させる転位の上昇運動であると考えられている。これを考慮すると、式(11)は次のように書き換えられるが、3 乗則に変わりはない¹⁾。

$$\dot{\epsilon} = \kappa k D_{SD} C_{jog} \sigma^3 \quad (12)$$

ここで、 κ は転位消滅のメカニズムの詳細に依存する定数、 D_{SD} は自己拡散係数、 C_{jog} はジョグの密度である。

上記の議論には、これまで述べてきた異方性が反映されていない。転位の増殖あるいは結晶粒界近傍の応力集中や隣接結晶の変形を補うために非底面すべりが働くことはこれまで述べてきたとおりであるが、全体の変形に寄与するのは、あくまでも底面すべりである。したがって、結晶全体の変形はもっぱら表 8 の主すべり系 (Primary slip system) によって引き起こされる。ただし、2 次すべり系 (Secondary slip system) は、変形量に対する寄与という意味では副次的ではあるが、6.2 節で述べたように、主すべり系を先導する役割をもっている。他のすべり系、上昇運動系は、これらのすべり系による変形で生じた矛盾（応力集中）を緩和する役割を担っている。特に、歪 ϵ_{33} をもらす系は、主すべり系と 2 次すべり系では為しえない変形を可能にするという意味で重要である。

このような特異な変形を定式化するのは容易ではないが、Azuma^{25,26)} は、各結晶粒の変形を詳細に調べて、歪速度が平均シュミット因子の 4 乗に比例するという関係を導出した。その後、Castelnau²⁷⁾ は、底面すべりと非底面すべりの両方を取り入れたモデル (Viscoplastic self-consistent (VPSC) model) を作り、同様な関係を導出すると共に氷床流動への応用を試みている。また、Placidi^{28,29)} は、氷床流動モデルに取り込める定式化を進めている。いずれも、数学的な取扱いの困難さのために、流動モデルとしてはまだ発展途上である。

実際の氷床では、氷床底部の変形が重要である。その底部では特徴的な結晶方位分布になることが古くから知られており、氷床流動モデルにとって塑性異方性は避けては通れない課題である。特に、 c 軸が著しく集中すると、平均シュミット因子の 4 乗則を超えて、異常に大きな歪速度になるという現象³⁰⁾ は、実際の氷床流動を取り扱う上で重要な課題である。このような問題には、転位と結晶粒界の相互作用および結晶粒界近傍の転位の挙動が深くかかわっているが、その詳細は複雑で分からない点が多い。最近、転位が集団で結晶粒界を超えて移動する‘転位なだれ’という現象が注目されている³¹⁾。このような転位の集団運動が示すマクロな挙動の解析が、流動則の新たな展開に結びつく可能性がある。

表 8 氷におけるすべり系および上昇運動系

Type of disl. motion	Burgers vector b	Plane of motion	Strain component	Comments
Glide motion	$\mathbf{a} \cdot \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	(0001)	$\epsilon_{13}, \epsilon_{23}$	Primary slip system
		$\{\bar{1}0\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}1\}$	$\epsilon_{12}, \epsilon_{11}, \epsilon_{22}$	Secondary slip system Edge segment only
	$\mathbf{c} \cdot \langle 0001 \rangle$	$\{\bar{1}0\bar{1}0\}$ $\{11\bar{2}0\}$	$\epsilon_{13}, \epsilon_{23}$	Screw segment only
Glide motion	$\mathbf{a} + \mathbf{c} \cdot \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\{\bar{1}0\bar{1}0\}$	except ϵ_{33}	Screw segment only
		$\{10\bar{1}1\}$ $\{11\bar{2}2\}$	All ϵ_{ij}	
Climb motion	$\mathbf{c} \cdot \langle 0001 \rangle$ $\mathbf{a} + \mathbf{c} \cdot \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle$	(0001)	ϵ_{33}	Disl. loop, Disl. dipole
		(0001)		
	$\mathbf{a} \cdot \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	Normal to $\{\bar{1}0\bar{1}0\}$	$\epsilon_{11}, \epsilon_{22}$	Void formation (Mae, 1968) ³²⁾

9. おわりに

氷は、身近な物質であるが、その物性はありふれたものではない。ここで紹介した氷の塑性は、際立って特異な性質である。結合力にはほとんど異方性がないにもかかわらず、塑性は極めて大きな異方性を示す。その原因は、本稿の説明で概ねご理解いただけたと思うが、元を手繰ってゆくと、六方晶 I_h の中に積層欠陥という形で存在する立方晶 I_c に行き着く。もし、これが逆に、通常の氷が立方晶であって、その中に六方晶が積層欠陥として存在したとしても、塑性の異方性は生じない。すなわち、そもそも、氷を形成する水分子の四面体が、正四面体からわずかにずれていて、立方晶では安定になれないが故に、このような特異な性質が生まれたのである。氷のこの特異な性質が、氷河や氷床の流動を通じて、地球環境の形成に深くかかわっていることを想うと、自然の巧みさの驚きを禁じえない。

本稿のアイデアは、筆者が北海道大学工学部に在籍していた時に、東晃先生（故人）をはじめ六車二郎先生、福田明治先生、前晋爾先生および多くの同僚や大学院生との討論に基づいて生まれたものである。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) T. Hondoh, *Physics of ice core records*. ed. Hondoh, Hokkaido University Press, 2000, p.3.
- 2) 中村勉, 雪氷 **47** (1985) p.3.
- 3) U. Nakaya, *SIPRE Res. Rep.* **28** (1958) pp.46.
- 4) S. Steineman, *J. Glaciol.* **2** (1954) p.404.
- 5) H. H. G. Jellinek and R. Brill, *J. Appl. Phys.* **27** (1956) p.1198.
- 6) 吉田順五, 若浜五郎, 低温科学 物理篇 **20** (1962) p.29.
- 7) 若浜五郎, 低温科学 物理篇 **20** (1962) p.58.
- 8) A. Higashi, S. Koinuma and S. Mae, *Jpn. J. Appl. Phys.* **3** (1964) p.610.
- 9) J. Muguruma, S. Mae and A. Higashi, *Philos. Mag.* **13** (1966) p.625.
- 10) J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations 2nd. ed.*, Krieger Publ. Co., 1992, pp.857.
- 11) A. Higashi, *Lattice Defects in Ice Crystals*. ed. Higashi, Hokkaido Univ. Press, Sapporo, 1988, pp. 156.
- 12) A. Fukuda, T. Hondoh and A. Higashi, *J. Phys.*, *Paris* **48** (3) (1987) p.163.
- 13) T. Hondoh, T. Itoh and A. Higashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) p.737.
- 14) T. Hondoh, T. Itoh, S. Amakai, K. Goto and A. Higashi, *J. Phys. Chem.* **87** (21) (1983) p.4040.
- 15) D. Kuroiwa and W. L. Hamilton, *Ice and snow*. ed. W. D. Kingery, MIT Press, 1963, p.34.
- 16) 福田明治, 雪氷 **47** (1985) p.15.
- 17) 六車二郎, 金属学会会報 **10** (1971) p.653.
- 18) T. Hondoh, H. Iwamatsu and S. Mae, *Philos. Mag.* **A62** (1990) p.89.
- 19) Y. Okada, T. Hondoh and S. Mae, *Philos. Mag.* **A79** (1999) p.2853.
- 20) C. Shearwood and R. W. Whitworth, *Philos. Mag.* **A64** (1991) p.289.
- 21) H. Yamakami, A. Goto, T. Matsuyama, S. Kinpara, P. Pimienta and T. Hondoh, *Physics and Chemistry of Ice*. ed. N. Maeno and T. Hondoh, Hokkaido Univ. Press, Sapporo, 1992, p.511.
- 22) 山本義男, 北海道大学工学研究科修士論文 (1981).
- 23) T. Hondoh, *Physics and Chemistry of Ice*. ed. N. Maeno and T. Hondoh, Hokkaido Univ. Press, Sapporo, 1992, p.481.
- 24) J. Perez, C. Mai and R. Vassoielle, *J. Glaciol.* **21** (1978) p.361.
- 25) N. Azuma, *Cold Regions Sci. Tech.* **23** (1995) p.137.
- 26) N. Azuma, *Earth and Planetary Sci. Lett.* **128** (1994) p.601.
- 27) O. Castelnau, H. Shoji, A. Mangeney, H. Milsch, P. Duval, A. Miyamoto, K. Kawado and O. Watanabe, *Earth and Planetary Sci. Lett.* **154** (1998) p.307.
- 28) L. Placidi, S. H. Faria, K. Hutter, *Milestones in Physical Glaciology. From the Pioneers to a Modern Science. (Versuchsanstalt fur Wasserbau Hydrologie und Glaziologie an der Eidgenossischen Technischen Hochschule Zurich)* **180** (2003) p.55.
- 29) L. Placidi, S. H. Faria, K. Hutter, *Annals of Glaciology* **39**, in press.
- 30) A. Miyamoto, K. Shimohara, K. Hyakutake, H. Shoji, H. Narita, and T. Hondoh, *Memoirs of National Institute of Polar Research, Special Issue* **57** (2003) p.168.
- 31) T. Richeton, J. Weiss and F. Louchet, *Nature materials* **4** (2005) p.465.

Anisotropy of ice plasticity and dislocations in ice: anomalous properties of hexagonal ice I_h associated with cubic structure I_c

Takeo Hondoh
Hokkaido University

abstract:

The plasticity of ice, which demonstrates the strongest anisotropy among the various properties of ice, is reviewed in terms of the characteristic nature of dislocations in ice. Ice is deformed as if all possible sliding systems except for basal sliding are forbidden; like a deck of cards in which the surface is parallel to a basal plane. This peculiar nature of ice plasticity is explained by the characteristic structures of dislocations in ice, or by the fact that it originates with cubic structure I_c embedded in hexagonal ice I_h . The dislocation in ice extends over the basal plane because there is a very small energy difference between I_h and I_c that restricts its movement on the basal plane. Even though only the basal system is active in ice plasticity, it is apparent in the text that non-basal systems are also important in the deformation mechanism.

本堂武夫

〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目
北海道大学 低温科学研究所
e-mail: hnd@lowtem.hokudai.ac.jp
URL: <http://wwwice.lowtem.hokudai.ac.jp/>