

不純物含有氷の高温における力学的特性*

中 村 勉

国立防災科学技術センター新庄支所

Mechanical Properties of Impure Ice Single Crystals at High Temperatures*

By

Tsutomu Nakamura

Shinjo Branch, National Research Center for Disaster Prevention

No. 1400, Takadan, Tokamachi, Shinjo-shi, Yamagata-ken 996, Japan

Abstract

Constant strain-rate tensile tests on pure, HF-doped and H_2O_2 -doped ice single crystals have been carried out at a temperature of -5°C . HF-doped crystals showed a softening effect in this temperature as well as in the lower temperatures previously reported. H_2O_2 -doped crystals showed no remarkable effect at about -5°C . A power-law relationship between stress and strain-rate was found to hold for the pure and the HF-doped ice crystals with $n=1.85$. From these tests, an activation energy for pure ice of 19.4 ± 1.2 kcal/mole and for HF-doped ice of 16.4 ± 2.3 kcal/mol was deduced. An empirical equation to show the degree of the softening effect of HF as a function of temperature was derived.

1. はじめに

1967年, Jones (1967) は, わずか数 ppm のフッ化水素 (HF) 入りの単結晶氷が, その引張りクリープ実験 (定荷重実験) では歪速度が純氷に比べて早いことを, 又定歪速度圧縮実験ではその最大引張強度が純氷の値の数分の一に小さくなることを, 共に -76°C で見い出した. 彼はこの現象を, フッ化水素の軟化作用と呼んだ. その後, 彼と Glen (1969a) とは HF の他に, NH_3 , 又は NH_4F をそれぞれ含んだ単結晶氷の定歪速度圧縮実験及び定荷重引張実験を, 比較的低温度で数多く行い, HF については軟化作用のあることを, NH_3 については HF とは逆に硬化作用のあることを, NH_4F については特段の効果のないことを実験的に確かめた. そして彼等はこれらの不純物の軟化作用及び硬化作用を, Glen (1968a, -b) の理論を基に次の様に説明した. 即ち HF が氷の分子と置換することにより氷の単結晶中に L-欠陥 (Bjerrum, 1951) を作る. こうしてできた L-欠陥は氷の外力が作用した時に転位

* A short paper written in English was published in the Proceedings of the 4th International Symposium on Ice Problems at Luleå, Sweden (1978).

の移動を容易にすると考えた。NH₃ のもつ硬化作用については、NH₃ が氷 1 分子と置換的に氷の結晶格子中に入る時に D-欠陥 (Bjerrum, 1951) を作り、この D-欠陥が転位の動きをにぶらせると考えた。NH₃F が特段の軟化作用も硬化作用も示さない理由の説明のためには、更に一層の実験がなされる必要があるとした (Jones and Glen, 1969a)。

1970年、Nakamura and Jones は HCl も HF と同じく、単結晶氷に対して軟化作用のあることを -20°C における実験で見出し、更に実験温度範囲を広げて、 $-5^{\circ}\text{C} \sim -53^{\circ}\text{C}$ の間でも HCl の軟化作用のあることを確かめた (Nakamura and Jones, 1973a, 1973b)。

HF の比較的低温度における軟化作用の程度については、Jones and Glen (1968, 1969a) や Nakamura and Jones (1973a, -b) によって調べられたが、 0°C 近くにおける効果は未だ調べられていなかった。それゆえ、この論文は、主として HF を含んだ単結晶氷の -5°C 近くにおける引張強度及び HF-氷の活性化エネルギーの測定結果について報告するものであるが、H₂O₂-氷の -6°C における実験結果も併せて報告するものである。

2. 実験方法

2.1 試料の作成方法

試料の作成方法は前の実験 (Nakamura and Jones, 1973a) 時と同じであるがここで詳しく述べておく。

水：井戸水を一度蒸溜した後、これをイオン交換樹脂に通したものを使った。井戸水そのままをイオン交換樹脂に通すと、樹脂の部分に水藻が発生したので、一度蒸溜したのである。イオン交換樹脂を通過直後の水の比電気抵抗は $800\text{ M}\Omega\text{cm}$ 位であったが、大気がすぐ水中に溶けこむので結晶育成開始直前には約 $10\text{ M}\Omega\text{cm}$ に下った。水中に気泡を持たない結晶を作るために、イオン交換樹脂を通過させた純水を、十分清浄した容量 3 l の硬質平底フラスコに 3 l ほど入れ、これを沸騰させて約 1.5 l まで減量し水中に溶けていた空気を追い出す。この時、フラスコの口にはあらかじめゴム管付きガラス管を取りつけておき、ここから水蒸気と空気を逃がす。低温室に入れる直前にこのゴム管をピンチコックで閉じる。このフラスコ入りの水を低温室内で 0°C まで冷却する。

他方、あらかじめ清浄しておいたガラス管（この中に単結晶氷を成長させる）とガラス管の支持台（プラスチック製）を、これもあらかじめ清浄しておいた容量 1.5 l のパイレックス容器（市販されている料理用のもの）に入れる。次に 0°C にまで冷えた水をこのパイレックス容器にわずかに注ぐ。次に少量のフッ化水素酸又は過酸化水素水（双方共に特級品、それぞれ約 40, 30%）をピペットで 1~3 cc 程度加える。次いでフラスコに残っていた水を、気泡をたてないようにゆっくりと容器に注ぎ全量を約 1.5 l とする。この時ガラス管の上端部が水面下に没するようにする。さもないと単結晶が出来づらい。次に別に用意しておいた気泡の入っていない数 cm 位の大きさの単結晶（種氷）氷を静かに入れてこのパイレッ

クス容器を -5°C 前後の低温室に入れる。氷が水面からのみ凍っていくように、パイレックス容器の底部と側面は断熱材で覆ってある。実際にはスタイロフォームでパイレックス容器に合うような入れ物を作っておく。低温室内を循環している風は、あまり強くない方がよい単結晶氷ができる。

水は表面から下方に向かって凍り、この際膨張時の応力が発生するから、この応力をとり除くために、小さなガラス管封入の電気ヒーターをこの容器に挿入しておいて、表面の水がわずかに凍った時（氷厚にして $5\text{ mm}\sim 1\text{ cm}$ 位に成長した時）このヒーターに電流を流す。ヒーターは 100 W または 125 W の市販品で、スライダックで 5 V 位の電圧をかけるが、氷の厚さが増加するに従って、ヒーターと氷との間に水の膜がいつも保持されるように、少しずつ電圧を増やしてゆく。結晶の成長速度は、低温室の温度が -5°C 位では、おおよそ 10 mm/日 であった。氷の結晶は、支持台面を水平に対して 45° 傾けたプラスチック製台上の内径 8 mm 、長さ 8 cm 位の硬質ガラス管内で成長させた (Glen and Perutz, 1954)。

このように、 45° 傾けたガラス管内で上方から氷が成長してくる場合、純氷、HF-氷、 NH_3 -氷、 NH_4F -氷、 HCl -氷、 H_2O_2 -氷では氷の底面が氷の円柱軸に対してほぼ 45° に近い単結晶氷が容易に得られたが、HBr-氷、NaF-氷、KF-氷では 45° 傾いた良い単結晶を得るのはそれ程容易ではなかった (Nakamura and Jones, 1973a)。育成する不純物水によって異なるが、母液の濃度は当初 $20\sim 200\text{ ppm}$ 位であるが成長した単結晶氷の濃度は、 $0.1\sim 10$ 数 ppm のオーダーであった (Nakamura and Jones, 1973a)。氷中の HF 濃度測定には、オリオン社製の PH-mV メーター及び同社製の固体電極を用いた。 H_2O_2 の測定は発生期の酸素の酸化作用を利用して ($\text{F}_2^{\cdot+}\rightarrow\text{F}_2^{\cdot++}$) その発色の多少を分光光度計を用いて測定した〔O-フェナントロリン-鉄 (II) 法による過酸化水素の間接比色定量法 (未発表) による〕。HF-氷については引張実験終了後に氷試料 1 本ごとの HF 濃度を測定したが、 H_2O_2 -氷については HF-氷とは異なり一つのパイレックス容器中で同時に育成した試料のうち引張実験をしなかった H_2O_2 -単結晶氷中の H_2O_2 を測定し、この値をもって代表値とした。

2.2 定歪速度引張実験

今回述べるのは、皆定歪速度の引張実験結果である。実験温度は、処女氷にあっては -5°C 近傍のみである。引張速度範囲は $3\times 10^{-1}\sim 8\times 10^{-3}\text{ mm/min}$ である。一旦最大応力値を過ぎる迄変形させた氷は、次には低温度でも容易に変形するので、処女氷の引張実験で破断しなかった試料については、変形のための活性化エネルギーを求める実験を行った。この時の実験温度は $-5^{\circ}\text{C}\sim -40^{\circ}\text{C}$ までで、引張速度 (クロスヘッド速度) は $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{ mm/min}$ である。試験機は新興通信 KK の TOM-200D で速度を低速度 (標準品の $1/100$ の速度) に改造したものを、低温室内 (-7°C) に設置して用いた。最も遅い速度での実験を行う時には、更に $1/10$ の減速器をギヤヘッドにとりつけて行った。

2.3 試料の温度制御方式

上記の試験機の両クロスヘッド間に、内側に断熱材をはりつけた木製の恒温実験槽をとりつけ、この内部の銅管中にブライン（灯油）を循環させ、実験温度を変化させた。このブラインの温度を変化させるためには、常温室において小型冷凍機による。恒温実験槽の大きさは約 0.022 m^3 、ブライン恒温槽の容量は 40 l 程度である。一つの実験中の温度変動は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 程度であった。温度測定

には C-C の熱電対を用い出力電圧を前置増幅器を通した後、打点式自動平衡記録計に記録させた。

写真 1 に実験装置を示す。

2.4 試料の引張方法

図 1 に示す様に丸棒状の氷試料をその軸方向に引張った。氷の C 軸と試料の軸とのなす角 θ はほぼ 45° であるから、最大剪断応力はこの底面上に作用し、底面すべりは容易となる。

試験機に氷試料をとりつける際には、写真 2 及び図 2 に示した金属製のグリップ (A, B) 中に氷試料を凍着し、このグリップを試験機の治具ではさんだ。この装着方法を詳述すれば次の通りである。まず上方のグリップ (A, 真鍮製) を金属円筒台の上に、氷を入れる穴を上方に向けて載せる。これに氷試料を直立させる。グリップと試料との隙間に約 0°C の水を注ぐ。この水は出来れば空気をあらかじめ抜いておいた水が良い。空気入りの水は、凍結時に、気泡を生じ接着剤としての効果が弱いからである。凍着させる時の室温は -20°C よりも -7°C 位が良かった。その理由はあらかじめ -20°C 位までに冷えたグリップ A に水を注ぐと、たちどころにその水は凍ってしまうので氷の試料を指で鉛直になるように保持しながら凍結させることができなくなるからである。完全にこの水が凍ったら、これを試験機の上方の治具に固定する。下方のグリップ (B, ステンレス製、重さ 63 g) を試験機の下方の治具にとりつけた後この試験機を手で動かして上方の氷試料を降下させ、下方のグ

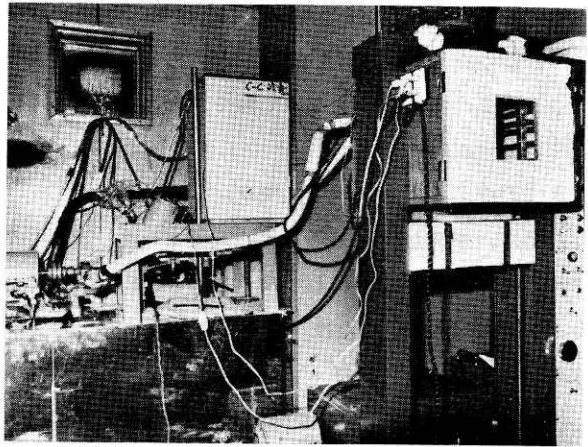


写真 1 -7°C の低温室内に設置された引張り試験機 (右側) と冷却系統。

Photo 1 A mechanical tester (right) and a cooling system in a cold room of -7°C .

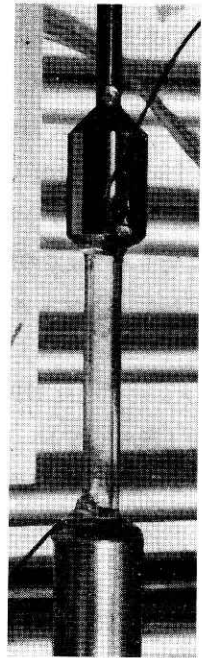


写真 2 上下の金属グリップ内に治められた氷の試料

Photo 2 An ice sample mounted in two metal grips.

リップの穴に収める。下方のグリップを鉛直に保ちながら、試料とこのグリップの間隙に水を注ぎ、凍らせる。水が少し凍った所で、下方に差し込んであった横ピンを抜き、試料を自由にぶら下げる。これは、水の凍結の際の膨張時、及び温度変化による試料内での応力発生を防ぐためである。実験槽内の温度が、所定の実験温度になった所でピンを挿入し、引張実験の開始となる。表1に実験試料と実験内容の一覧を示した。

3. 実験結果

3.1 応力・歪曲線

この実験に用いた氷は、光学的には良い単結晶であった。しかし、結晶の育成方法は前と同じ (Nakamura and Jones, 1973a) であるから出来上った氷中の転位密度は少くとも

表1 試料と実験内容
Table 1 Specifications of ice samples and experiments.

試料番号*	項目 氷の種類	$\Delta\theta$ [$^\circ$ -45 $^\circ$]	l_0 (cm)	XH スピード (mm/min)	歪速度 $\dot{\epsilon}$ $\times 10^{-5} s^{-1}$	実験温度 ($^\circ C$)	継続実験内容(Q, n)他
1	HF	1.3	4.9	0.05	3.4	-6.9	Q
2	"	4.6	4.8	0.05	3.5	-5.7	Q <i>n</i>
3	"	5.3	4.8	0.05	3.5	-5.7	Q
4	"	4.2	5.2	0.05	3.2	-5.7	Q <i>n</i> ₃ , <i>n</i> ₄
5	"	3.1	5.15	0.1	6.51	-5.7	Q
6	"	5.0	4.50	0.1	7.52	-5.0	Q <i>n</i>
7	"	2.7	3.5	0.1	9.6	-5.0	Q No. 7以下は新治
8	"	6.4	4.85	0.2	14.1	-5.0	Q 具を使用した
9	P	欠測	3.15	0.05	5.30	-5.1	Q
10	"	4.2	2.85	0.08	9.46	-5.1	F neck細
11	"	0.2	4.50	0.08	5.93	-5.1	Q
12	HF	1.8	5.15	0.16	10.4	-5.1	Q
13	P	(23.9)	3.8	0.05	6.6	-5.4	F 採用せず
14	"	1.8	2.8	0.05	6.0	-5.6	<i>n</i>
15	"	14.6	5.2	0.05	3.7	-5.6	<i>n</i>
16	"	(15.8)	5.4	欠測	—	-5.9	採用せず
17	"	4.1	5.15	0.1	6.53	-5.8	F. Rep. <i>n</i>
18	HF	2.2	5.35	0.3	18.8	-6.0	F. Rep. <i>n</i>
19	"	6.8	5.5	0.03	1.9	-5.9	<i>n</i>
20	"	0	5.5	0.02	1.2	-5.9	<i>n</i>
21	"	0.4	5.6	0.02	1.2	-6.1	<i>n</i>
22	P	0.2	4.7	0.03	2.1	-5.7	Q <i>n</i>
23	"	1.4	4.6	0.008	0.58	-5.8	Q
24	"	0.1	4.1	0.01	0.81	-5.8	Q
25	"	2.8	4.6	0.016	1.2	-5.8	Q <i>n</i>
26	"	1.0	4.6	0.02	1.5	-5.9	Q
		$\overline{\Delta\theta} = 4.6^\circ$ $< 5^\circ$					Q, <i>n</i> はそれぞれ Q 実験, <i>n</i> 実験を意味する

*試料番号≡実験番号-10

10^5 cm^{-2} 位はあると考えられる。

氷の結晶はその底面上で滑りを起こした。この滑りは既に知られている通常の変形挙動である (McConnel 1891, Glen and Perutz 1954, Higashi *et al.* 1964, Glen and Jones 1967, Nakamura and Jones 1973a)。

実験から得られた荷重・時間曲線から、応力と歪をそれぞれ次式 (Schmid and Boas, 1968) で求めた。

$$\tau = \frac{1}{2} \sigma \sin 2\theta \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \frac{2}{\sin 2\theta} \quad (2)$$

ここで、 τ : 氷の底面上での剪断応力、 $\sigma = F/A_0$ 、但し F は引張り方向の力、 A_0 は実験開始時の円柱氷の引張り軸に垂直な断面積 (円形断面積)、 θ : 氷の主軸と引張り軸とのなす角、 ε : 氷の底面上での歪、 l_0 : 実験開始時の試料長、 l : 試料の長さ。 θ の45度からのずれの程度は表1に示した通りであるが、それは ± 5 度以内であった。式(1)及び(2)で定義されたように、これらの応力、歪はみかけの応力と歪であるが、今後簡単のためにこれらを単に応力、歪と呼ぶことにする。従って氷の底面上でのみかけの歪速度 ($\dot{\varepsilon}$) を単に歪速度と呼ぶ。

求められた純氷の応力・歪曲線、たとえば図3をみると分るように、今二つの試料について同一温度でかつ同一歪速度下で実験を行っても、その2本の曲線は同一ではない。最大引張り強度の値は、図3に示されている純氷については約10%位の違いがあることが分る。この違いは、実験開始前の純氷中の転位密度の違いによるものと考えられる。

図3から図9には、各歪速度下での純氷と HF-氷との応力・歪曲線を示した。実験温度は -5°C 近傍であり、歪速度の範囲は 10^{-6} から 10^{-4} s^{-1} までである。

これらの曲線は、最初急な立ち上りをみせて最大引張り強度 (最大応力) に達した後、ある程度迄は急に応力が減少し、その後はゆるやかに更に減少するのが常である。

図3から図9までに見られる通り、HF-氷は純氷よりもやわらかである。即ち、ある歪速度の値を保ちつつ氷を変形させるための応力は純氷よりも HF-氷の方が小さくてすむ。このことは最大応力値について特に明白である。この時のフッ化水素濃度範囲は0.7~5.6 ppmであった。

H_2O_2 -氷の -6°C における応力・歪曲線を図10に示した。応力の歪に対する増加率が大きいことが、純氷や HF-氷と比べて特徴的である。

図3から図10までの応力・歪曲線図を基に、最大応力と歪速度との対応図を作成した。図11にこの関係を示す。ばらつきはあるが、 -5°C においても、HF が軟化作用を持つことがわかる。即ち同じ一つの歪速度で、純氷と HF-氷とに引張変形を作用させた場合に、HFを含んだ氷の方が、小さい引張強度をもつということである。このフッ化水素の軟化作用の

程度は、純氷を1とすれば約2である。

他方、過酸化水素は、この温度では、特段の軟化作用を示さないことが知られる。

3.2 氷の流動性

氷の流動性を次式で表現することが Glen (1952) 他によって提唱されて以来、その式の成立することが容認されている (Steinemann, 1954; Readey and Kingery, 1964; Higashi, 1969; Jones and Glen, 1969b; Nakamura and Jones, 1973a, -b). 即ち,

$$\dot{\epsilon} = k\sigma^n \quad (3)$$

但し、 $\dot{\epsilon}$ は氷が変形する時の歪速度、 k, n は常数、 σ は氷に作用する応力である。

(3) 式中の応力としては、単結晶氷の場合、底面上での剪断応力であってもよいし、又多結晶氷の場合には、法線応力であってもよい。歪速度と応力は、それぞれ氷の引張り速度即ち試験機のクロスヘッドスピードと、荷重計に表われた力(試料にかかる荷重)と試料の大きさから求められる量であるから、(3) 式中の n を求めるためには、このクロスヘッドスピードと荷重とを両対数グラフに図示して、その勾配を測定すればよい。この方法で n を求める実験を“ n -実験(n -exp.)”と呼ぶことにする。

図12, 図13はこの結果を示したもので、HF-氷、純氷の -6°C 近傍と -24°C , -43°C で求めた値を示してある。同図中、1本の直線は1個の試料に対応し、一点、一点は一つの試料の引張速度を次々に変えていった場合、その速度での最大荷重値を表わす。通常1本の直線は1個の試料に対応する。しかし、例外が一つある。それは図12中の1番から4番までで(試料番号4)これは1個の試料を番号順に種々の温度下で変形させたものである。表示番号3番の終りで、結晶がその端部で破断したが、それを水で凍着し修復して次の4番の実験を行った。同図中Fは破断(Fracture)をRは修復(Repair)を意味する。1本1本の直線から求めた n の値を同図中に書き込んである。この図から判る様に、小さい応力から引張実験を始めたものについては n の値は小さく、その平均値は 1.9 ± 0.1 である。もう一方のグループ即ち初期荷重が $1 \sim 10 \text{ kg}$ 重で引張りを始めたグループのもつ n の値は大きく、その値は 3.3 ± 0.2 である。これら両者の平均値は 2.6 であった。

他方この n を求めるもう一つの方法がある。これは一つの試料を引張った時、その時の速度に対応する最大応力値を対数目盛上に図示する方法である。即ち前掲の図11のプロットがこれである。この図には、純氷と HF-氷それぞれの平均値を直線で示してあり、その直線の勾配から求めた n は図中に示した通り、2.6(純氷)と2.2(HF-氷)でその平均値は2.4である。この n の値 2.4 は、図12, 13から求められた n の平均値の 2.6 に近い値である。表2にはこの結果を示してある。

3.3 活性化エネルギー

氷がゆっくりと変形する場合の温度依存性は、いわゆるアレニウスの式で表わされることが知られている。即ち、

表 2 純氷および HF-氷の単結晶について求めた n 値
Table 2 Values of n determined for pure and HF-doped ice single crystals.

試料番号 No.	試料氷	温度 (°C)	応力の範囲 (kg·f·cm ⁻²)	n	n の 平均値	方法 (A)又は(B)
—	純氷	—5	4 ~11	2.6	2.6	A
25	純氷	—5	0.3~7	1.8	1.9	B
22		—7	0.6~4	1.9		B
15		—6	2 ~4	2.0		B
14	純氷	—6	4 ~7	3.3	3.3	B
16		—6	5 ~7	3.6		B
19		—6	2 ~6	3.1		B
20		—6	3 ~5	2.9		B
21		—6	2 ~5	3.2		B
18		—6	2 ~5	3.8		B
—	HF-氷	—5	2 ~9	2.2	2.2	A
4	HF-氷	—5	0.9~4	1.9	1.9	B
4		—5	0.7~3	1.9		B
4		—43	0.8~8	1.7		B
4		—24	0.3~6	1.8		B
6		—5	0.3~3	1.7		B
2		—7	0.8~5	2.0		B

$$\dot{\epsilon} \propto \tau^n \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

ここで $\dot{\epsilon}$: 歪速度, τ : 剪断応力, n : 常数, Q : 変形のための活性化エネルギー, R : ガス常数, T : 絶対温度である. ところで上式は次式の様に変形できる.

$$\tau \propto \dot{\epsilon}^{\frac{1}{n}} \exp(+Q/nRT) \quad (5)$$

故に, 定歪速度実験では τ と n とが知れば, 温度を変化させることにより Q を求めることができる. この方法で純氷およびフッ化水素氷についてそれぞれの Q を求めた.

この方法を総合的な実験内容を持つ図17についてより詳しく述べることにする. まず一つの処女氷を -5.7°C で一定の歪速度 (この場合, 歪速度 $\dot{\epsilon}=3.2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$) で引張りによる変形を起こさせた. この時の応力・歪曲線が同図中の最左端に示されている. 歪が 2.4% 位になった所で引張ることは止めるが緩和させずに温度を変える. 同図では -15°C まで変化した事になる. ここで一定温度に達した後又同じ引張速度で引張変形を起こさせる. この時の応力の最大値と -5.7°C での引張変形停止時 (歪にして約 2.4%) の応力とのそれぞれの自然対数を縦軸に, それぞれの実験時の絶対温度 (T) の逆数を横軸にとり, その二点を結ぶと 1 本の直線が得られる. 実験温度を次々と変えてゆき, 上の操作をすると一つの試料につき一つの直線群が得られる. 図30はこの図17に対応する直線群を示す.

図17の n -実験 (n -exp.) をはさんで歪速度に違いがあるのは氷が伸びた (n -exp. だけに

よる歪量の増加は図に示してある通り10%である) ために引張速度が同じでも歪速度が小さくなったからである。氷は時々刻々と変形しているから歪速度もそれに応じて時々刻々に変っている訳だが、その変形量が小さくて無視できる間は、歪速度は一定とみなして、その様に表現した。

これと同じ方法で Q を求めるための応力・歪曲線群が図14から図29までに示されている。これらの応力・歪曲線から前述の様な τ と $1/T$ との関係を図化したものが図31から図36までに示されている。応力・歪曲線を示した図中で時間 (たとえば、図14では 13 hrs. と記載) はそこで試料をその時間だけ力をかけずにその温度で焼鈍した事を意味する。HF-氷については9試料、純氷については7試料について Q を求めた。 Q を求めるために n が必要であるが、その n の値としては、活性化エネルギーを求めるための実験 (以下 Q -実験と呼ぶ) 中に、 n -実験を行った試料について求めた n の平均値 1.85を採用した。この様にして求めた活性化エネルギーの一覧を表3に示した。この表中試料番号 No. 1の HF-氷の最初の値 46.7 kcal/mol 及び No. 22の純氷の 149.8 kcal/mol の値は、明らかに実験誤差が

表3 純氷および HF-氷の単結晶の活性化エネルギー

Table 3 Activation energy of pure and HF-doped ice crystals. Mean activation energy for pure ice = 19.4 ± 1.2 kcal/mol (7 samples, 9 tests)
Mean activation energy for HF-doped ice = 16.4 ± 2.3 kcal/mol (9 samples, 14 tests)

試料番号 No.	純氷又は HF-氷	濃 度 HF (ppm)	1つの実験結果から計算した活性化エネ ルギー (kcal/mol)	1試料の平均の活性 化エネルギー (kcal/mol)
1	HF-氷	1.5	46.7, 26.8, 19.8	23.3
2	HF-氷	2.4	15.3, 16.2 : 11.3, 12.0	15.8 : 11.7
3	HF-氷	2.7	20.3, 16.5, 13.7, 21.3	18.0
4	HF-氷	2.4	16.8, 13.3, 12.7, 14.5, 12.0, 10.6 12.1, 13.8, 12.0, 13.7	13.3 13.2
5	HF-氷	1.1	23.5, 19.8	21.6
6	HF-氷	1.1	20.2, 18.4, 13.3 12.1, 11.9, 11.6	14.5
7	HF-氷	0.7	15.2, 15.0	15.1
8	HF-氷	5.6	21.4	21.4
9	純氷	—	22.8	22.8
11	純氷	—	19.6	19.6
12	HF-氷	1.5	19.8, 17.6, 14.7, 14.4, 14.4, 15.2 : 15.1, 14.1 : 19.2, 15.4, 16.0	15.9
22	純氷	—	149.8, 18.7 : 22.3, 18.4 : 20.7	20.0
23	純氷	—	19.0, 15.3	17.2
24	純氷	—	20.4, 19.5, 19.5	19.8
25	純氷	—	25.2, 18.0, 19.6, 21.1, 19.9, 13.7	19.6
26	純氷	—	18.1, 14.3	16.2

活性化エネルギー(純氷) = 19.4 ± 1.2 kcal/mol (試料7個, 実験9回)

活性化エネルギー(HF-氷) = 16.4 ± 2.3 kcal/mol (試料9個, 実験14回)

大なるためなので、この値は平均値を求める際には省略した。フッ化水素氷および純氷についてそれぞれの平均値を求めると、前者では $16.4 \pm 2.3 \text{ kcal/mol}$ 、後者では $19.4 \pm 1.2 \text{ kcal/mol}$ となり、その差は 3 kcal/mol である。

3.4 フッ化水素の軟化作用の程度

図11で見られるように、HF を含んだ単結晶氷の底面上へ分解された最大剪断応力値は、同一の歪速度にあっては、純氷のそれよりも小さい。同一歪速度下でのこれら純氷と HF-氷との最大剪断応力値との差 ($\Delta\tau$) を HF による最大応力の減少量と呼ぶことにする。

歪速度が $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ のときのこの減少量 $\Delta\tau$ を図37に示した。同図中には既に求められている他の値 (Nakamura and Jones, 1973a; Jones and Glen, 1969a) も示してある。

図37から明らかなように、低温度ではこの $\Delta\tau$ は大きく、高温度では小さい。即ち HF の軟化作用は低温度で大きく、高温度では小である。直線 A はフッ化水素濃度がほぼ同じ 3 点を結んだものである。曲線 B は、歪速度が $2.7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の時の HF の軟化作用の傾向を表わしたものである。但しこの時には HF 濃度の効果を無視して描いた。直線 C は等濃度 (3 ppm) の 2 点を結んだものである。

上記の直線 A について、その軟化程度を表わす実験式を次の様な形で表現した (但し、歪速度が $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の時にのみ適用される)。

$$\Delta\tau = -0.34 t + 1 \quad (\text{kg 重} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (6)$$

ここで $\Delta\tau$ は HF の軟化作用による最大応力の減少量、 t は温度 ($^{\circ}\text{C}$) である。

4. 考 察

フッ化水素は、低温度におけると同様に -5°C でも充分氷の変形に対して軟化作用をもっていることが判明した。しかし、過酸化水素は低温度 (-26°C) では軟化作用を示すことが知られていた (Nakamura and Jones, 1973a, -b) が、 -5°C 近くではその作用は認められなかった。これは HF, HCl が低温、高温いずれの場合においても軟化作用を示したのと異なることであった。

-5°C におけるフッ化水素氷の引張降伏応力値は、 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の歪速度範囲において、純氷の降伏応力値を 1 とすれば、これの約 1/2 であった。言い換えるとフッ化水素の軟化作用は、純氷を 1 とすれば、2 倍の値をもっていると言えよう。

このような微量の化学物質 (氷からみれば不純物) が氷の力学的性状にどのように作用するかを知るための一つの直接的なアプローチとして、微量の化学物質の入った氷のラングカメラによる X 線トポグラフが次々に撮影されている。たとえば、Oguro and Higashi (1971) は NH_3 を含んだ単結晶氷中に同心円環状の転位が純氷中よりも多く存在すること、及び NH_3 を含んだ氷中に積層欠陥のあることを見出ししている (Oguro and Higashi, 1973)。他方、Jones 達は HF の入った単結晶氷は、転位密度が増えること、そしてその増加の程

度は約5倍であることを観察し (1972, 1973), これらの増加した転位のために HF-氷が軟化現象を示しうるのであるとした。そして, この転位密度が増加するのは, 内部応力場又は外部応力場における転位の増殖によるものであり, HF が氷中に存在すれば, Glen の理論 (1968a, -b) の通りこの増殖は容易であるとした。

本論文の実験結果, 即ち -5°C におけるフッ化水素の軟化作用は, 上記の Jones 達の HF-氷の観察事実を基に説明される。即ち, HF が軟化作用を示すのは, HF が氷中に入ることによって転位密度が増加するためであると考えられる。しかし, HF の軟化作用は転位の増加だけによるものではなく, Glen (1968a, -b) も言っているように転位と, 点欠陥との相互作用も影響しているのかも知れない。

過酸化水素が氷の結晶格子中にどのような形で入っているかは不明であり, かつ H_2O_2 が入ることによって氷の内部構造にどのような変化が生ずるかも不明であるが, H_2O_2 は -26°C では軟化作用を示したが -5°C では示さなかった。

このように, 不純物氷の力学的特性と転位と点欠陥との間の関係については, 更に将来の研究にまつべき所が大である。特に種々の不純物の入った氷の内部構造を何らかの方法で知る必要がある。

$\dot{\epsilon} \propto \tau^n$ の式中の n は, 純氷と HF-氷の2種について二つの方法で求めた。最初の実験方法では1本の試料につき1個の n が求まる。この方法では実験開始時の応力範囲が $0.1 \sim 1 \text{ kg}$ 重という小さい時には $n = 1.9 \pm 0.1$ という小さい値であり, 他方 $1 \sim 10 \text{ kg}$ 重という大きい範囲で開始した時には, $n = 3.3 \pm 0.2$ という大きい値を示した。しかし, 純氷, 不純物氷の違いによる差異は認められなかった。上記の n の平均値は 2.6 でありこの値は第二の方法で, 数本の試料から求められた平均値の 2.2 (HF-氷) と 2.6 (純氷) の平均値の 2.4 とほぼ同じ値であった。

活性化エネルギーを求めるために用いた $n = 1.85$ は, 上記のいずれの値よりもやや小さい値である。この $n = 1.85$ という値は, 活性化エネルギーを求める一連の実験中に, 同一試料について求められた値なのである。即ち一つの試料につき n -実験と Q -実験が相前後して行われたのである。

この $n = 1.85$ という値〔6試料 (純氷3個, HF-氷3個) の9回の実験結果〕は, 同じ温度範囲で求められている他の人達の値に近いものである。Steinemann (1954) は剪断クリープ実験で, 歪速度の大なる変形時には $1.3 \sim 1.8$ を, Higashi 達 (1964) は定歪速度の引張実験において 1.53 を, 曲げクリープ実験 (Higashi *et al.*, 1965) では 1.58 という値を得ている。Readey 達 (1964) は 2.0 を, Muguruma (1969) は 1.3 と 1.7 を得ている。同氏の前者の値は氷の表面を化学研磨した場合の, 後者は力学的研磨をした場合の値である。Jones 達 (1969b) は -70°C で 2.3 を得, Nakamura 達 (1973a) は定歪速度実験で 1.7 を得ている。

実験開始時の応力が大なる時に求められた $n=3.3$ (純氷 6 試料の平均値) は, Steinemann (1954) が未変形氷 (処女氷) の 10~20%歪時に求めた値の 2.3~4 および Jones 達 (1969b) が求めた値の $n=4$ に近く, かつ応力が大なる時に大きな n 値が得られるということは, 前記の Steinemann (1954) や Jones 達 (1969b) の結果と一致するものである。

今回の実験 ($-5^{\circ}\text{C} \sim -44^{\circ}\text{C}$ の範囲) で求められた活性化エネルギーは, 純氷については $19.4 \pm 1.2 \text{ kcal/mol}$, HF-氷については $16.4 \pm 2.3 \text{ kcal/mol}$ であり, その差は 3 kcal/mol であった。

純氷の値は前に求めた $18 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ (Nakamura and Jones, 1973a, -b) よりはやや大きい値とはいえ, ほぼ同じとみなせよう。Higashi 達 (1965) が曲げクリープ実験で求めた 15.8, Readey 達 (1964) が圧縮実験で求めた 14.3, Jones 達 (1968) が引張実験で求めた 15.6 kcal/mol (-50°C 以上の範囲) よりもやや大きい値である。

HF-氷について, Jones and Glen (1969a) は $-20^{\circ}\text{C} \sim -60^{\circ}\text{C}$ の範囲で 7.9 kcal/mol の値を得ているが, この実験で求められた値はそれの約 2 倍である。HCl-氷について求めた値の $12 \sim 13 \text{ kcal/mol}$ (Nakamura and Jones, 1973a, -b) よりも $3 \sim 4 \text{ kcal/mol}$ だけ大きい値である。

フッ化水素の軟化作用の程度を表わす実験式を, 温度の関数として (6) 式のように求めたが, これは一つの歪速度, 即ち $\dot{\epsilon}=1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の場合にのみ適用されるので, 将来より一般的な式の導出が必要であろう。

謝辞

この実験は, 筆者が雪害実験研究所在任中に行ったものである。色々と御支援下さった当時の雪害実験研究所長, 故 莊田幹夫博士に厚く感謝の意を表わす。又同じく御支援下さった Dr. Stephen J. Jones, Fisheries and Environment Canada, ならびに上記雪害実験研究所の第二研究室長 木村忠志博士に併せて感謝するものである。水中の過酸化水素の測定は, 新潟大学の加藤皓一博士によってなされた。また金子一義氏には熱心に実験に協力していただいた。ここに併記して両氏に厚く感謝するものである。

参 考 文 献

- 1) Bjerrum, N. (1951): Structure and properties of ice. *Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Mt.-fys. Medd.*, **27**, pp. 3—56.
- 2) Glen, J.W. (1952): Experiments on the deformation of ice. *J. of Glaciology*, Vol. **2**, No. 12, pp. 111—114.
- 3) Glen, J.W. and M.F. Perutz. (1954): Growth and deformation of ice crystals. *J. of Glaciology*, **2**, pp. 397—412.
- 4) Glen, J.W. and S.J. Jones. (1967): The deformation of ice single crystals at low temperatures. *Proc. Intern. Conf. on Low Temperature Science*, Vol. **1**, Pt. 1 (Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan), pp. 267—275.
- 5) Glen, J.W. (1968a): The effect of hydrogen disorder on dislocation movement and plastic

- deformation of ice. *Physik der kondensierten Materie*, **7**, pp. 43—51.
- 6) Glen, J.W. (1968b): The importance of the hydrogen atom arrangement in determining how ice can deform plastically. *I.A.S.H., Commission of Snow and Ice, Pub. No. 79*, pp. 352—355.
- 7) Higashi, A., S. Koinuma and S. Mae. (1964): Plastic yielding in ice single crystals. *Jap. J. Appl. Phys.* **3**, pp. 610—616.
- 8) Higashi, A., S. Koinuma and S. Mae. (1965): Bending creep of ice single crystals. *Jap. J. Appl. Phys.* **4**, pp. 575—582.
- 9) Higashi, A. (1969): Mechanical properties of ice single crystals. *Physics of Ice* (Plenum Press, New York), pp. 197—212.
- 10) Jones, S. J. (1967): Softening of ice crystals by dissolved fluoride ions. *Physics Lett. A*, **25**, pp. 366—367.
- 11) Jones, S. J. and J. W. Glen. (1968): The mechanical properties of single crystals of ice at low temperatures. *I.A.S.H., Commission of Snow and Ice, Pub. No. 79*, pp. 326—340.
- 12) Jones, S.J. and J.W. Glen. (1969a): The effect of dissolved impurities on the mechanical properties of ice crystals. *Philosophical Magazine*, **19**, pp. 13—24.
- 13) Jones, S.J. and J.W. Glen. (1969b): The mechanical properties of single crystals of pure ice. *J. of Glaciology*, **8**, pp. 463—473.
- 14) Jones, S.J. and N.K. Gilra. (1972): Increase of dislocation density in ice by dissolved hydrogen fluoride. *Appl. Phys. Lett.*, **20**, pp. 319—320.
- 15) Jones, S.J. and N.K. Gilra. (1973): X-ray topographical study of dislocations in pure and HF-doped ice. *Phil. Mag.*, **27**, pp. 457—472.
- 16) McConnell, J.C. (1891): On the plasticity of an ice crystal. *Proc. of Royal Society (London)*, **49**, pp. 323—43.
- 17) Muguruma, J. (1969): Effects of surface conditions on the mechanical properties of ice crystals. *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*, **2**, pp. 1517—1525.
- 18) Nakamura, T. and S.J. Jones. (1970): Softening effect dissolved hydrogen chloride in ice crystals. *Scripta Metallurgica*, Vol. **4**, No.2, pp. 123—126.
- 19) Nakamura, T. and S.J. Jones. (1973a): The effect of impurities on the mechanical properties of ice single crystals. *Dept. of Environment, Inland Waters Directorate Scientific Report Series*, **24**, pp. 1—29.
- 20) Nakamura, T. and S.J. Jones. (1973b): Mechanical properties of impure ice crystals. *Physics and Chemistry of Ice*, Edited by E. Whalley, S.J. Jones and L.W. Gold, Royal Society of Canada, pp. 365—369.
- 21) Oguro, M. and A. Higashi. (1971): Concentric dislocation loops with [0001] Burgers vectors in ice single crystals doped with NH_3 . *Phil. Mag.* Vol. **24**, No. 189, pp. 713—718.
- 22) Oguro, M. and A. Higashi. (1973): Stacking-fault images in NH_3 -doped ice crystals revealed by X-ray diffraction topography. *Physics and Chemistry of Ice*, Edited by E. Whalley, S.J. Jones and L.W. Gold, Royal Soc. of Canada, pp. 338—343.
- 23) Readey, D.W. and W.D. Kingery. (1964): Plastic deformation of single crystal ice. *Acta Metallurgica*, **12**, pp. 171—178.
- 24) Schmid, E. and W. Boas. (1968): Plasticity of crystals with special reference to metals. Chapman and Hall, London.
- 25) Steinemann, S. (1954): Results of preliminary experiments on the plasticity of ice crystals. *J. of Glaciology*, Vol. **2**, No. 16, pp. 404—412.

(1978年6月26日 原稿受理)

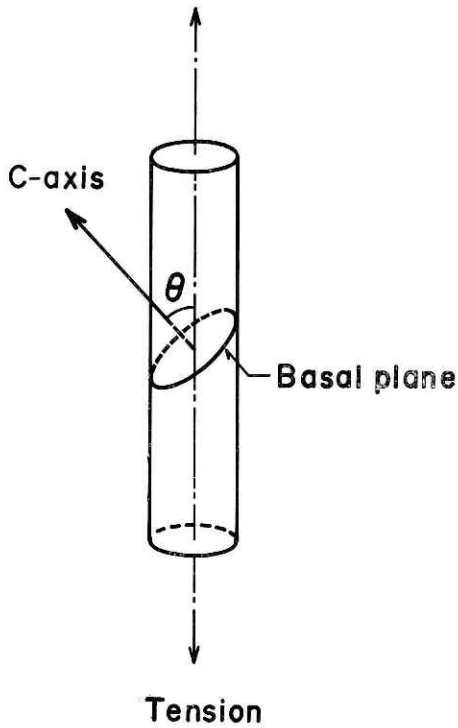


図 1 氷試料の引っ張り方向とC軸とのなす角. 角 θ の45度からのずれは5度以内であった.

Fig. 1 Orientation of the c-axis of ice single crystal to the tensile axis. Angle θ was within 5° of 45° .

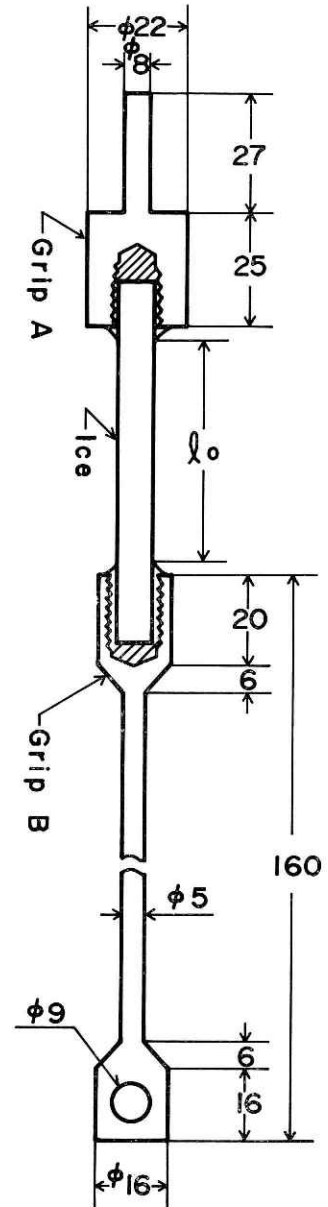


図 2 氷の試料と金属グリップ A (上部用) と B (下部用). 単位は mm.

Fig. 2 Ice sample mounted in metal grips A (top) and B (bottom).

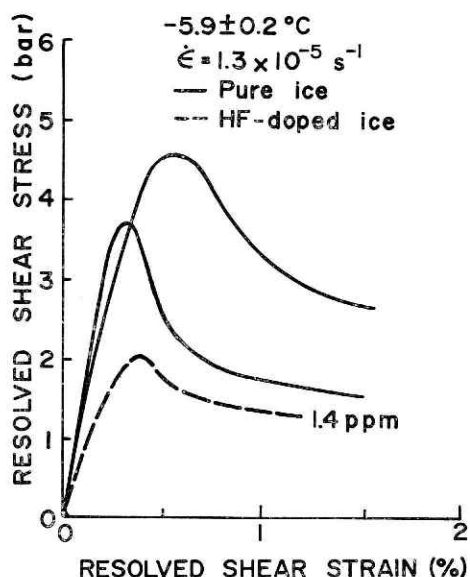


図 3 純氷と HF-氷の応力・歪曲線 (-5.9°C , 歪速度: $1.3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$). 曲線上の濃度はフッ化水素濃度.

Fig. 3 Stress-strain curves for pure and HF-doped ice deformed at -5.9°C at a strain-rate of $1.3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ and dopant concentration as marked on the figure.

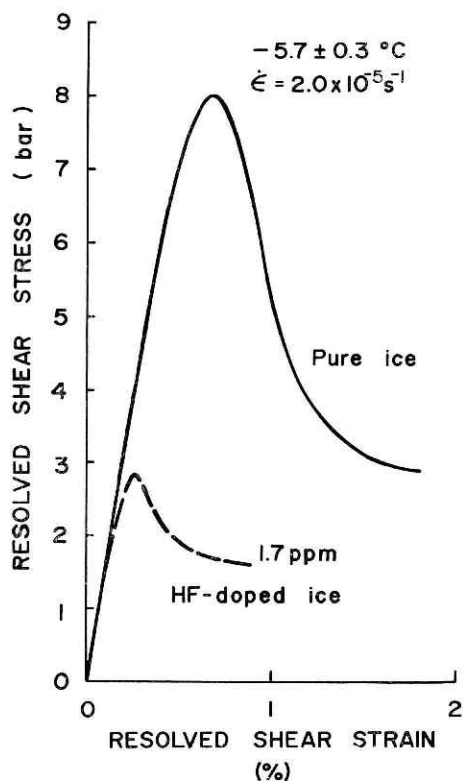


図 4 純氷と HF-氷の応力・歪曲線 (-5.7°C , 歪速度: $2.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$). 曲線上の濃度はフッ化水素濃度.

Fig. 4 Stress-strain curves for pure and HF-doped ice deformed at -5.7°C at a strain-rate of $2.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ and dopant concentration as marked on the figure.

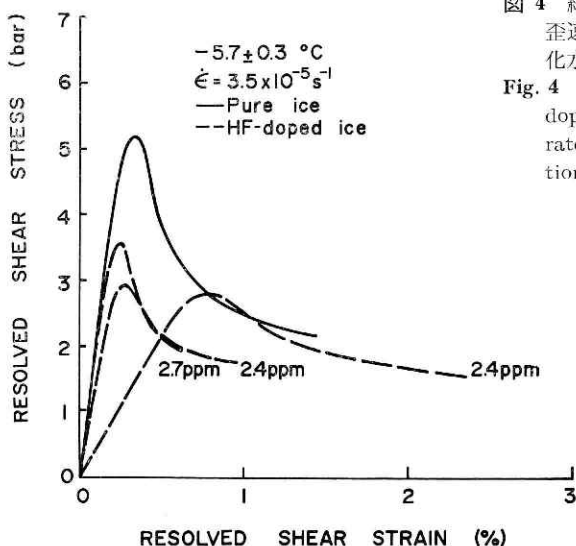


図 5 純氷と HF-氷の応力・歪曲線 (-5.7°C , 歪速度: $3.5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$). 曲線上の濃度はフッ化水素濃度.

Fig. 5 Stress-strain curves for pure and HF-doped ice deformed at -5.7°C at a strain-rate of $3.5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ and dopant concentrations as marked on the figure.

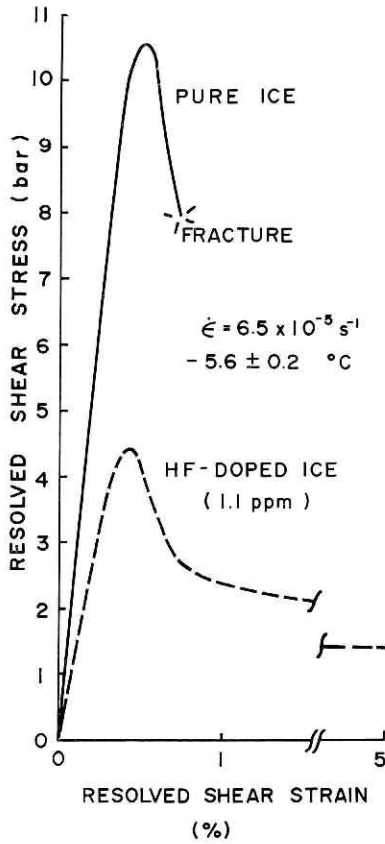
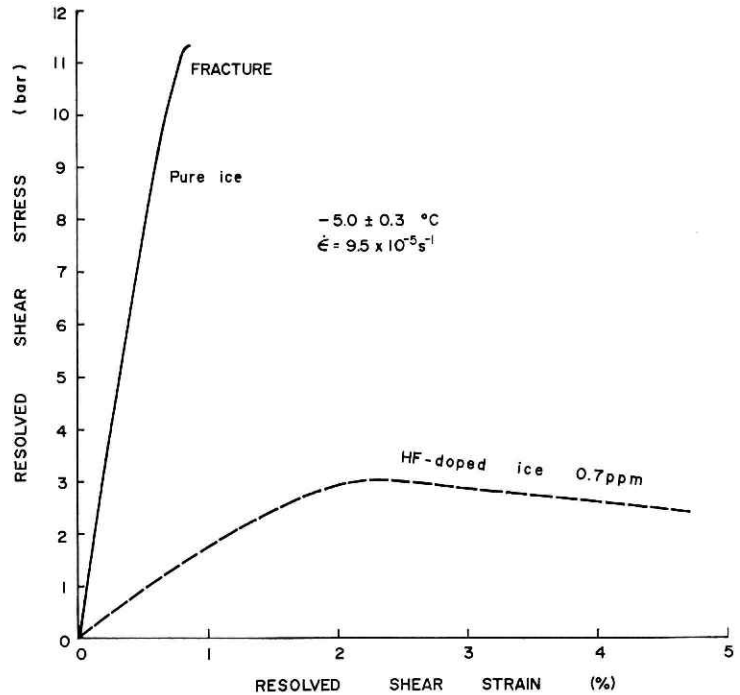


図 6 純氷と HF-氷の応力・歪曲線 (-5.6°C , 歪速度: $6.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). 曲線上の濃度はフッ化水素濃度.

Fig. 6 Stress-strain curves for one pure and one HF-doped sample deformed at -5.6°C and at a strain-rate of $6.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

図 7 純氷と HF-氷の応力・歪曲線 (-5.0°C , 歪速度: $9.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). 曲線上の濃度はフッ化水素濃度.

Fig. 7 Stress-strain curves for one pure and one HF-doped sample deformed at -5.0°C and at a strain-rate of $9.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.



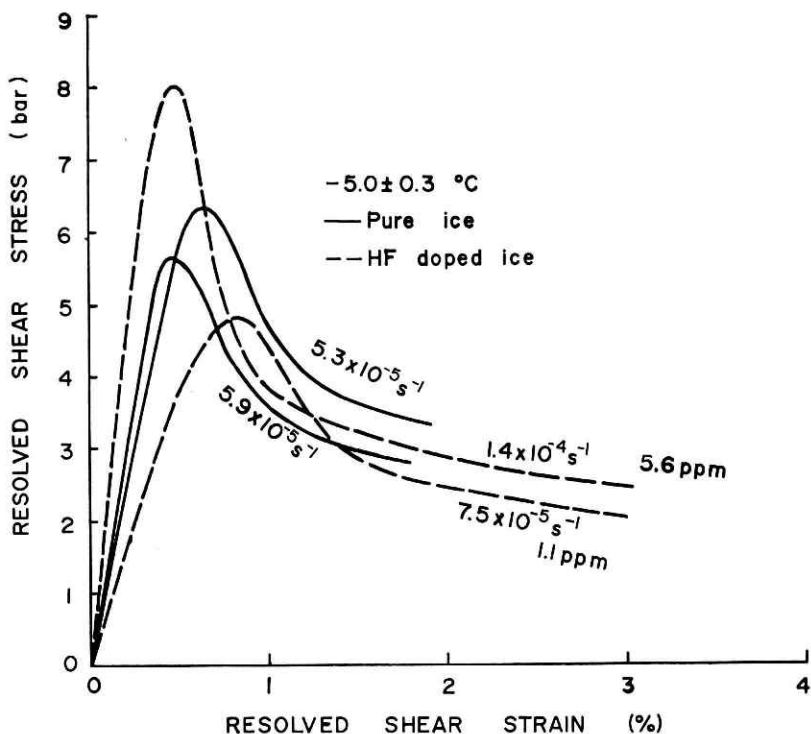


図 8 純氷と HF-氷の応力・歪曲線 (-5.0°C , 歪速度: $5.3 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$, $5.9 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$, $7.5 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$, $1.4 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$). 曲線上の濃度はフッ化水素濃度.

Fig. 8 Stress-strain curves for pure and HF-doped ice deformed at -5.0°C and at various strain-rates and dopant concentrations as marked on the figure.

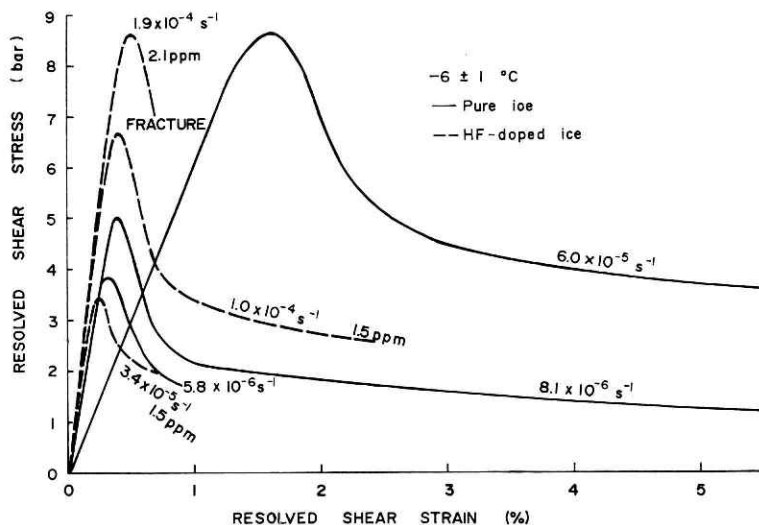


図 9 純氷と HF-氷の応力・歪曲線 (-6.0°C , 歪速度: $5.8 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$, $8.1 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$, $3.4 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$, $6.0 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$, $1.0 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$, $1.9 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$). 曲線上の濃度はフッ化水素濃度.

Fig. 9 Stress-strain curves for pure and HF-doped ice deformed at -6°C and various strain-rates and dopant concentrations as marked on the figure.

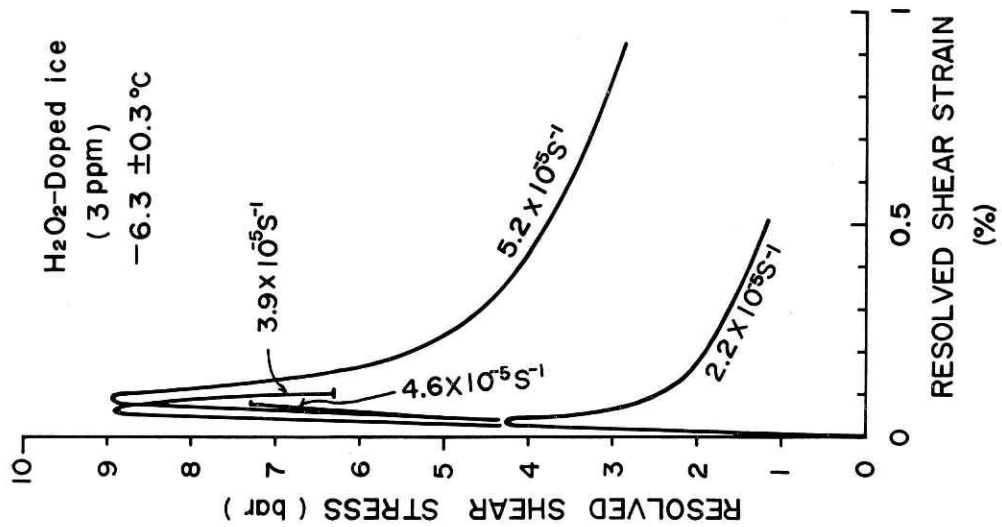
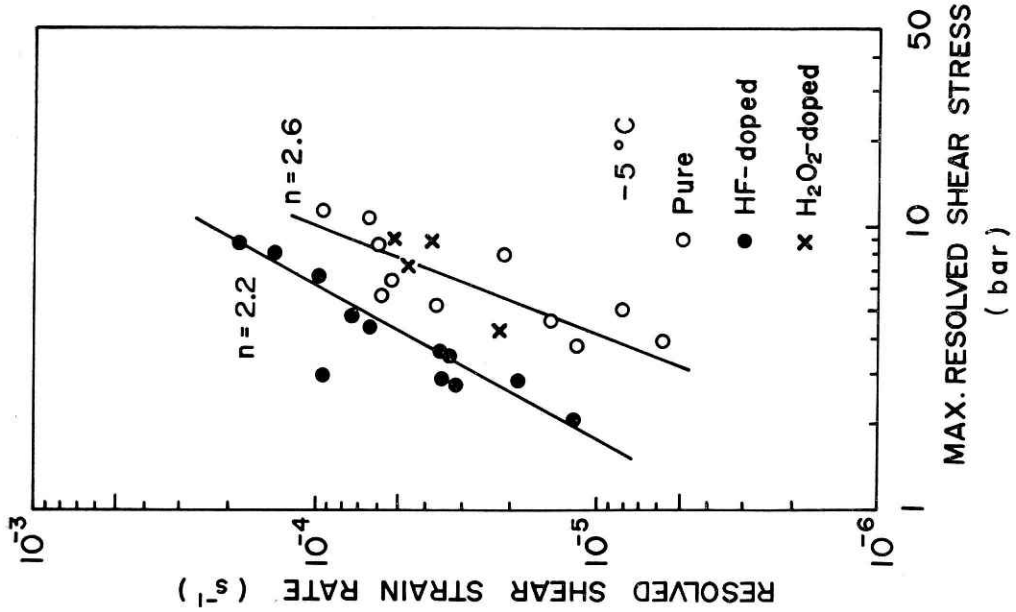


図 10 純氷と H₂O₂-氷の応力・歪曲線 (-6.3°C, 歪速度: 2.2×10^{-5} , 3.9×10^{-5} , 4.6×10^{-5} , $5.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 濃度: 3 ppm).

Fig. 10 Stress-strain curves for H₂O₂-doped ice deformed at -6.3 °C and at various strain-rates as marked on the figure.

図 11 純氷および HF-氷の最大分解剪断応力 (氷の底面上での剪断応力) と歪速度との関係 (-5°C).

Fig. 11 Maximum resolved shear stress plotted against strain-rate for pure and HF-doped ice at -5 °C. The slope of each line gives a stress exponent, n , shown in the figure.



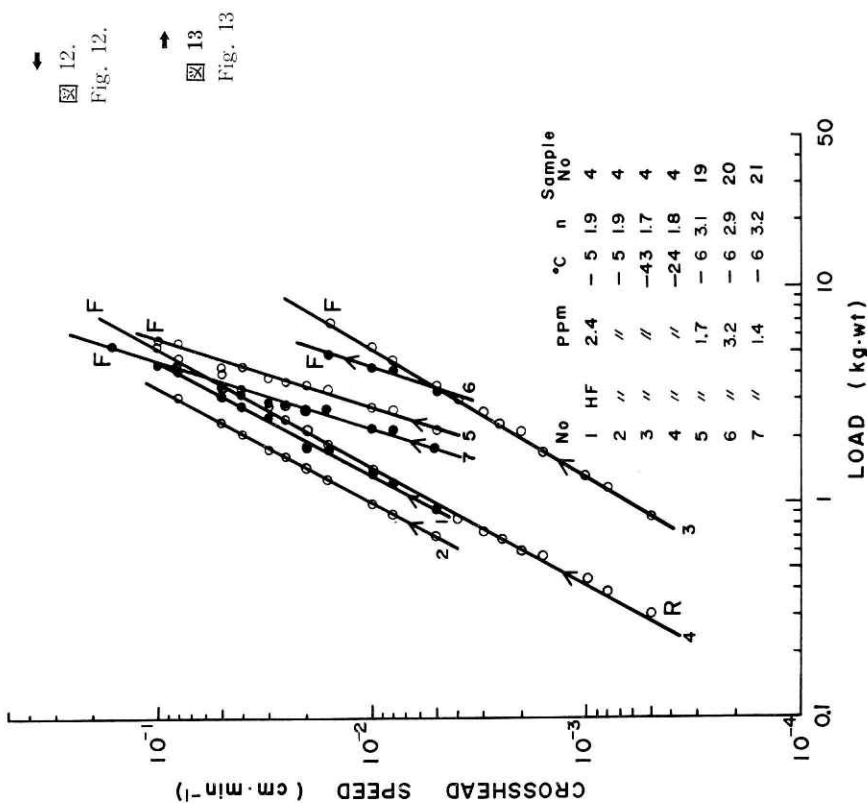


図12 と図 13 引張速度 (クロスヘッド速度) を次々と変えていった場合、その変化直前と直後における力の最大値とその時の引張速度との関係。1本の直線は1個の試料からえられる。直線の勾配から常数 n を求める。矢印は引張速度の増加方向を示す。記号 F はそこで試料が破断したことを示す。

Figs. 12 and 13 Showing the variation of load with crosshead speed. Each line represents one sample deformed at different rates at various temperatures down to -43°C . The slope of each line gives a stress exponent, n , shown in the figure. An arrow indicates that the deformation was done with the increment of crosshead speed. Symbol F means fracture of ice at the point.

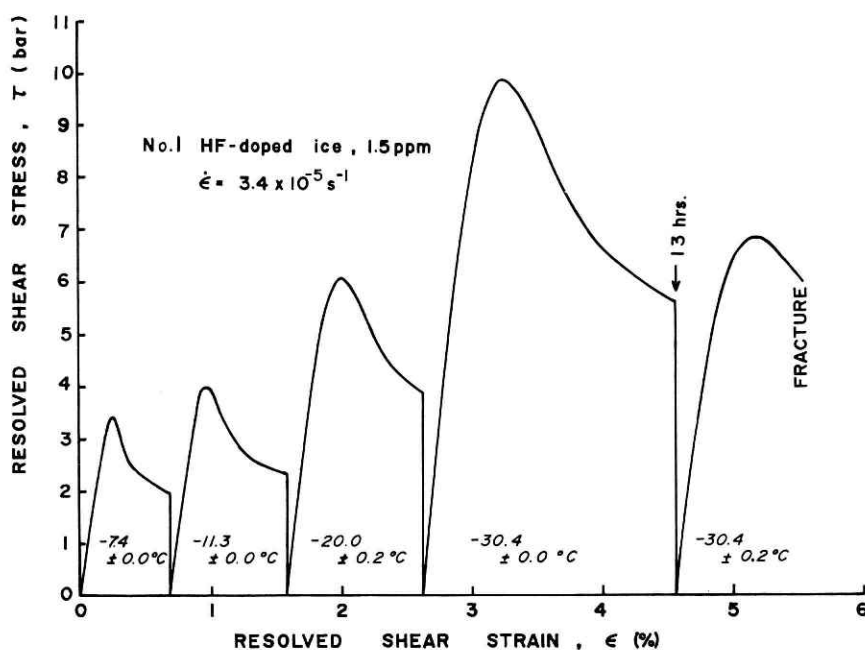


図 14 種々の温度下で変形を受けた HF-氷の応力・歪曲線 (歪速度: $3.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, HF 濃度: 1.5 ppm). 「13 hrs.」は矢印個所温度での焼鈍時間を意味する。

Fig. 14 Stress-strain curve for one HF-doped specimen (1.5 ppm) deformed at different temperatures at a strain-rate of $3.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. "13 hrs." means an annealing time at the position indicated by an arrow.

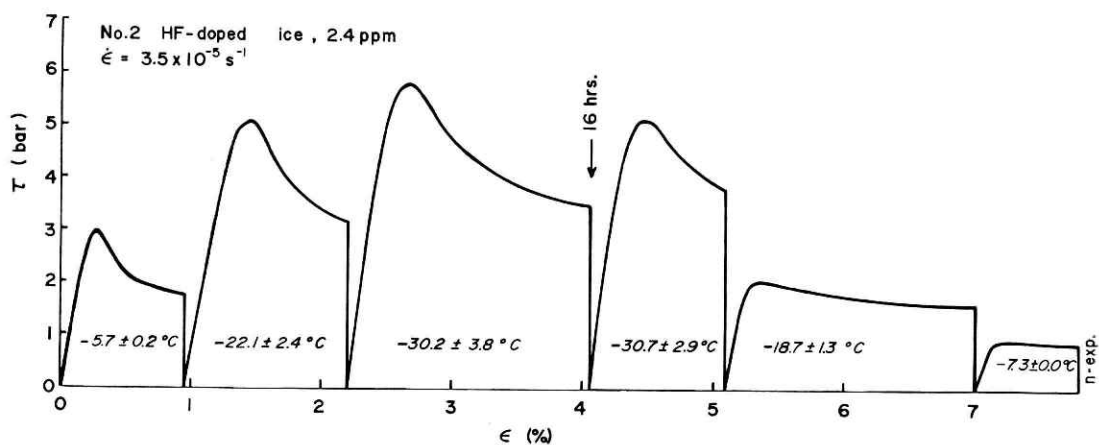


図 15 種々の温度下で変形を受けた HF-氷の応力・歪曲線 (歪速度: $3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, HF 濃度: 2.4 ppm).

Fig. 15 Stress-strain curve for one HF-doped ice crystal (2.4 ppm) deformed at different temperatures at a strain-rate of $3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. "n-exp." means that the deformation experiment was carried out to get a stress exponent, n , of the equation, $\dot{\epsilon} \propto \tau^n$.

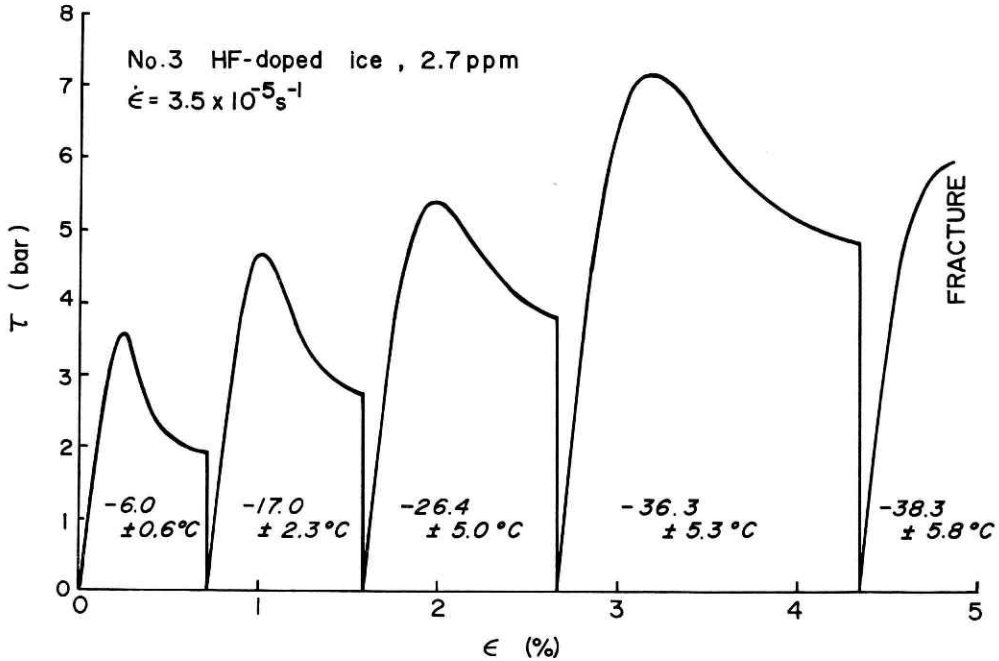


図 16 種々の温度下で変形を受けた HF-氷の応力・歪曲線 (歪速度: $3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, HF 濃度: 2.7 ppm).

Fig. 16 Stress-strain curve for one HF-doped specimen (2.7 ppm) deformed at different temperatures at a strain-rate of $3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

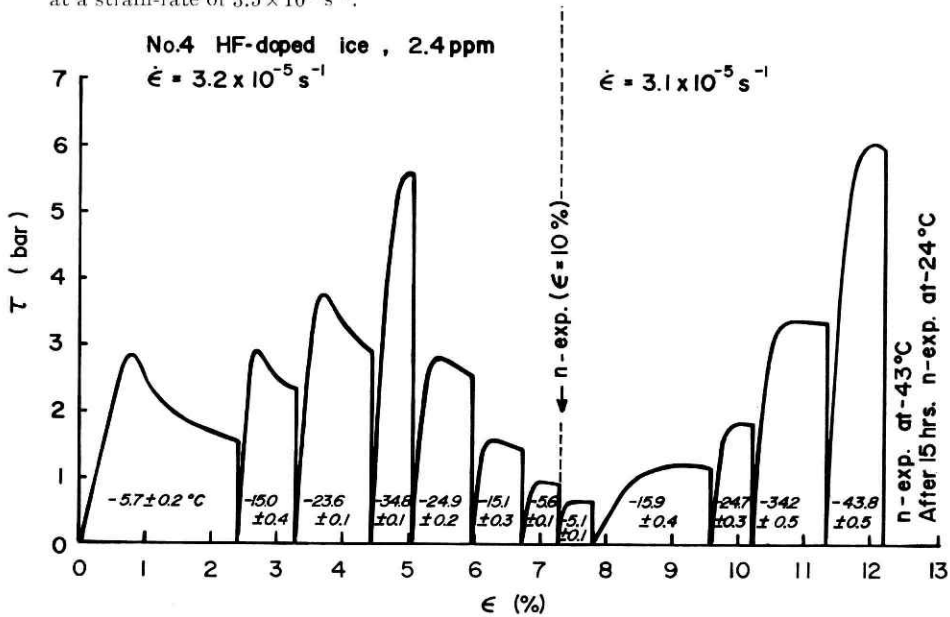


図 17 種々の温度下で変形を受けた HF-氷の応力・歪曲線 (歪速度: 3.2×10^{-5} , $3.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, HF 濃度: 2.4 ppm). 歪速度のわずかの減少は、試料の伸びのためである. “n-exp.” は式 $\dot{\epsilon} \propto \tau^n$ 中の常数 n を求めるために行われた実験を示す. ($\epsilon = 10\%$) は、 n -実験における全歪量を示す.

Fig. 17 Stress-strain curve for one HF-doped ice crystal (2.4 ppm) deformed at different temperatures at a strain-rate of $3.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and at a strain-rate of $3.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. A slight change in the strain-rate is due to a small amount of elongation of the ice specimen owing to the tensile deformation. “n-exp.” means that the deformation experiment was carried out to get a stress exponent, n , of the equation, $\dot{\epsilon} \propto \tau^n$.

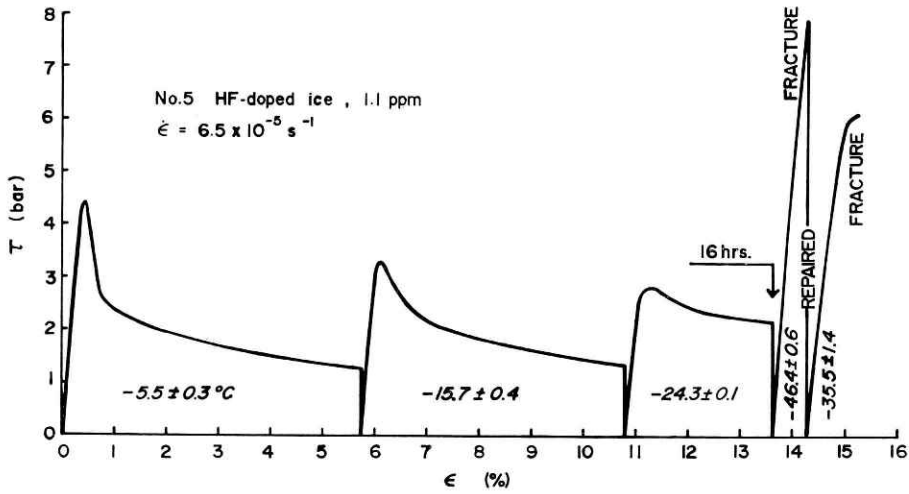


図 18 種々の温度下で変形を受けた HF-氷の応力・歪曲線 (歪速度: $6.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, HF 濃度: 1.1 ppm)。

Fig. 18 Stress-strain curve for one HF-doped specimen (1.1 ppm) deformed at different temperatures at a strain-rate of $6.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

“REPAIRED” means the ice sample was repaired by freezing water after a fracture.

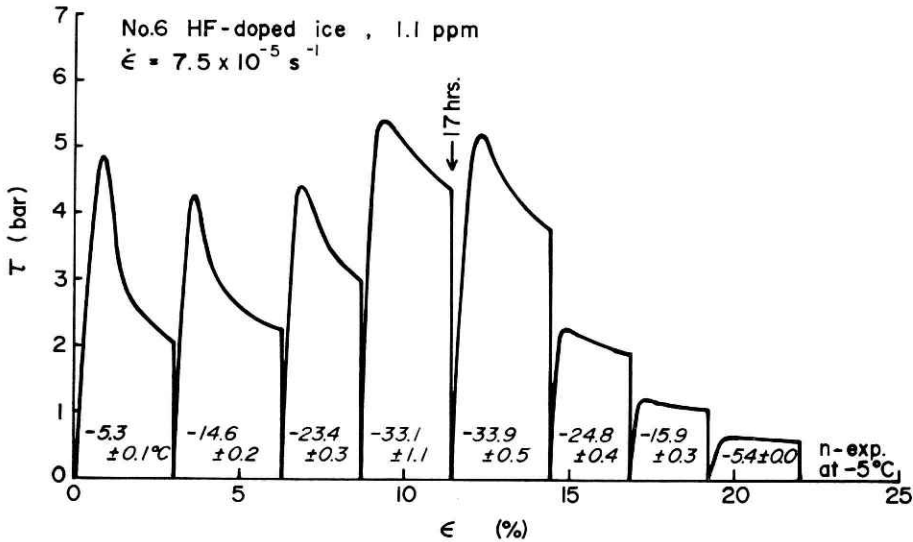


図 19 種々の温度下で変形を受けた HF-氷の応力・歪曲線 (歪速度: $7.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, HF 濃度: 1.1 ppm)。

Fig. 19 Stress-strain curve for one HF-doped ice crystal (1.1 ppm) deformed at different temperatures at a strain-rate of $7.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

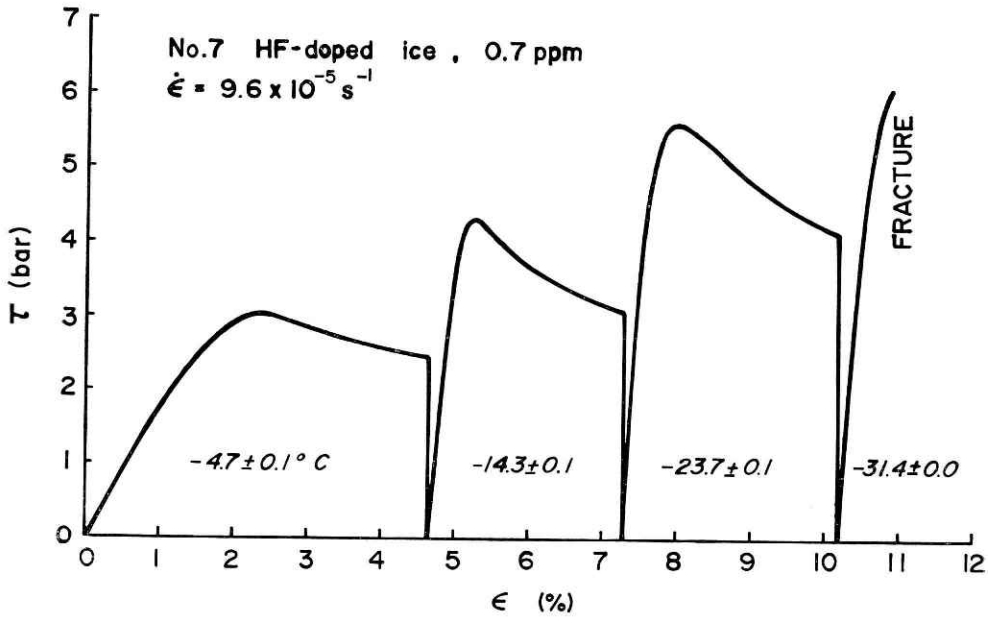


図 20 種々の温度下で変形を受けた HF-氷の応力・歪曲線 (歪速度: $9.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, HF 濃度: 0.7 ppm).

Fig. 20 Stress-strain curve for one HF-doped specimen (0.7 ppm) deformed at different temperatures at a strain-rate of $9.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

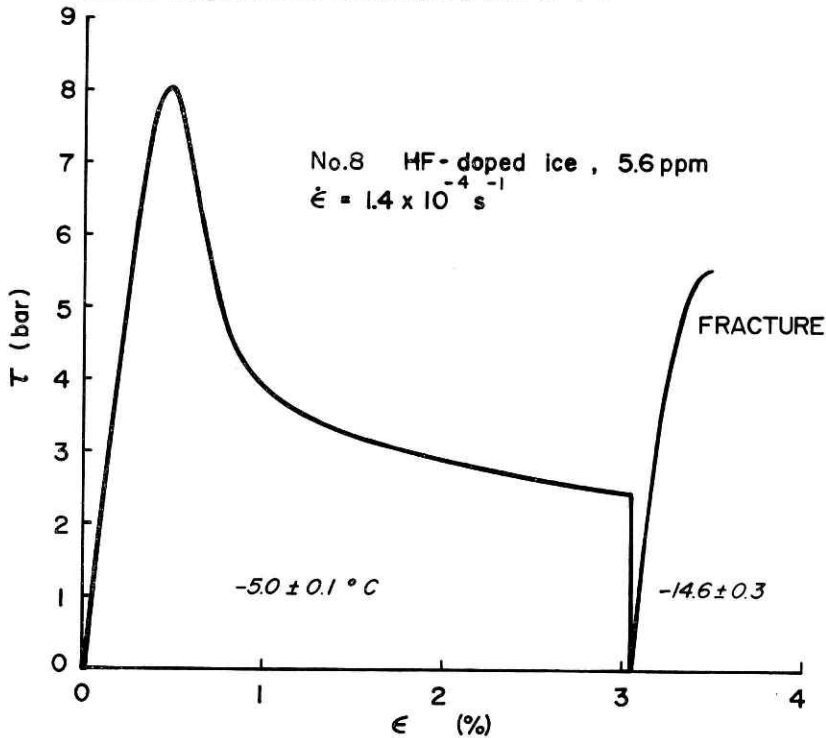


図 21 種々の温度下で変形を受けた HF-氷の応力・歪曲線 (歪速度: $1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, HF 濃度: 5.6 ppm).

Fig. 21 Stress-strain curve for one HF-doped ice crystal (5.6 ppm) deformed at different temperatures at a strain-rate of $1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

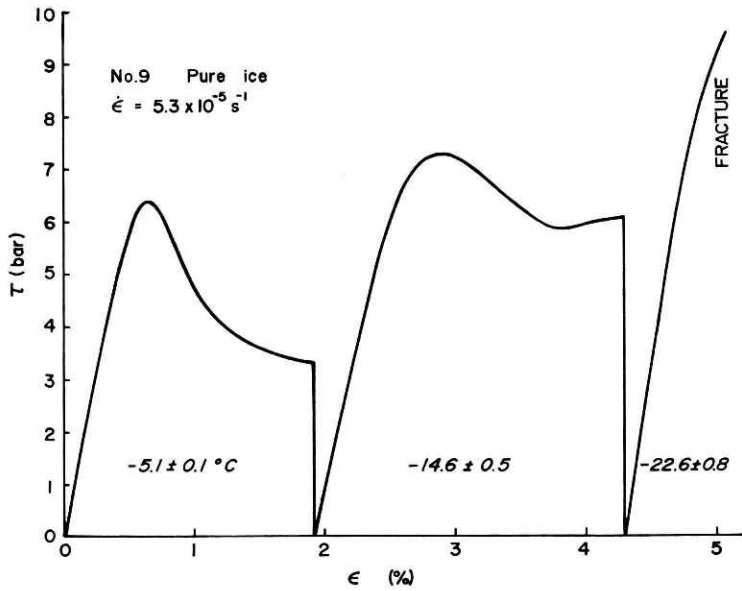


図 22 種々の温度下で変形を受けた純氷の応力・歪曲線 (歪速度: $5.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).
Fig. 22 Stress-strain curve for one pure ice specimen deformed at different temperatures at a strain-rate of $5.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

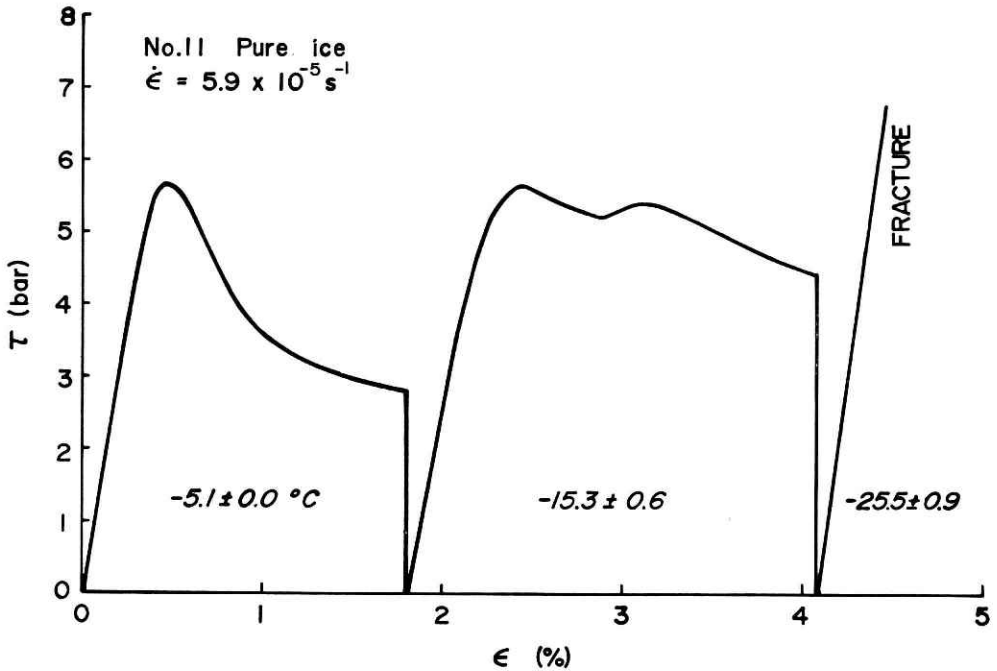


図 23 種々の温度下で変形を受けた純氷の応力・歪曲線 (歪速度: $5.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).
Fig. 23 Stress-strain curve for one pure ice crystal deformed at different temperatures at a strain-rate of $5.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

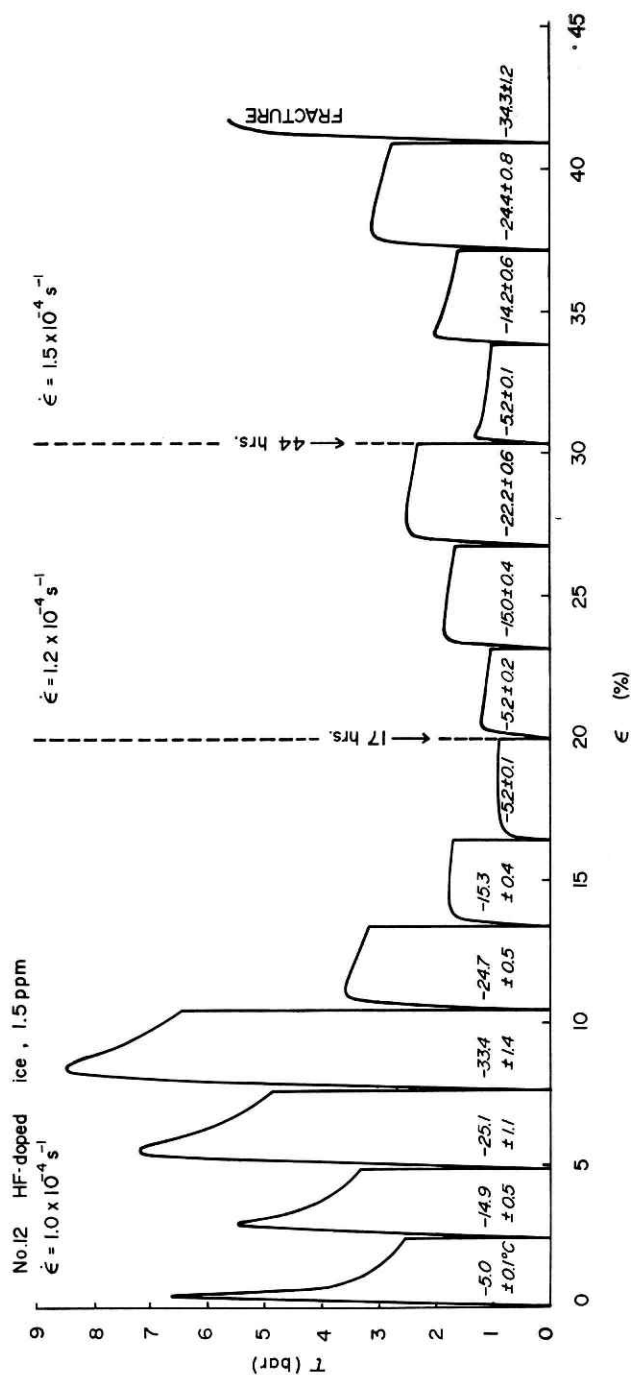


図 24 種々の温度下で変形を受けた HF-氷の応力・歪曲線 (歪速度: $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, HF 濃度: 1.5 ppm). 歪速度が異なるのは引張速度を変えたためである.

Fig. 24 Stress-strain curve for one HF-doped sample deformed at different temperatures at strain-rates of $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. The slight increase in the strain-rates was caused by changing the crosshead speed of a mechanical tester. "17 hours" and "44 hours" mean the annealing time at the position indicated by an arrow.

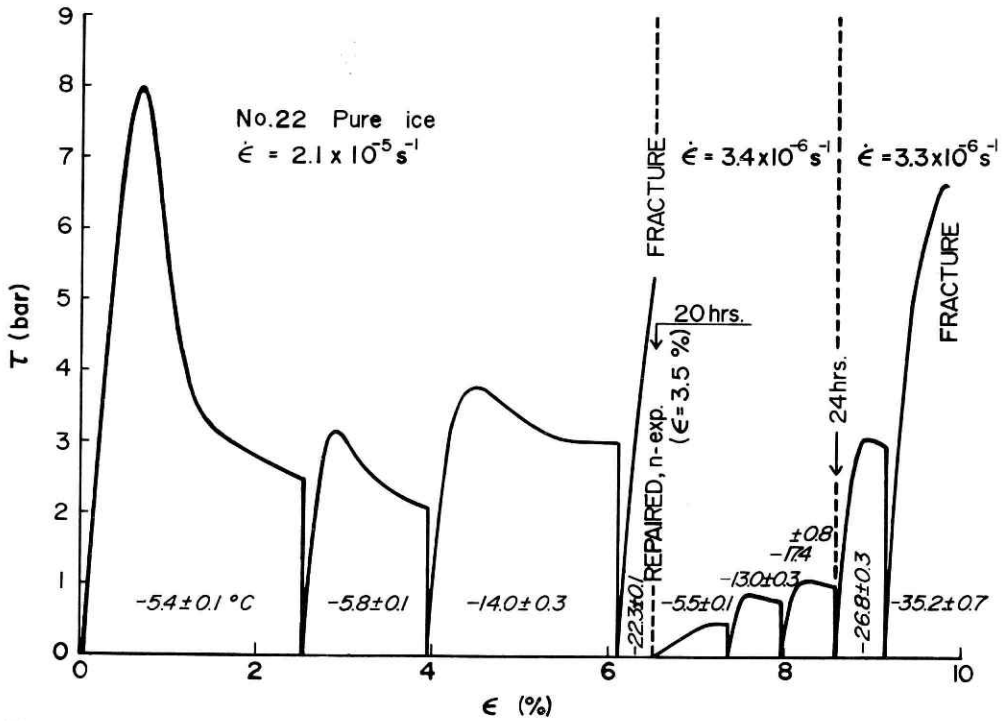


図 25 種々の温度下で変形を受けた純氷の応力・歪曲線 (歪速度: 2.1×10^{-5} , 3.4×10^{-6} , $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). 歪が 6.4% の所で ($\epsilon = 3.5\%$) とあるのは, そこで破断した結晶の修復後の n -実験での歪量を示す.
Fig. 25 Stress-strain curve for one pure ice crystal deformed at different temperatures at strain-rates of $2.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $3.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

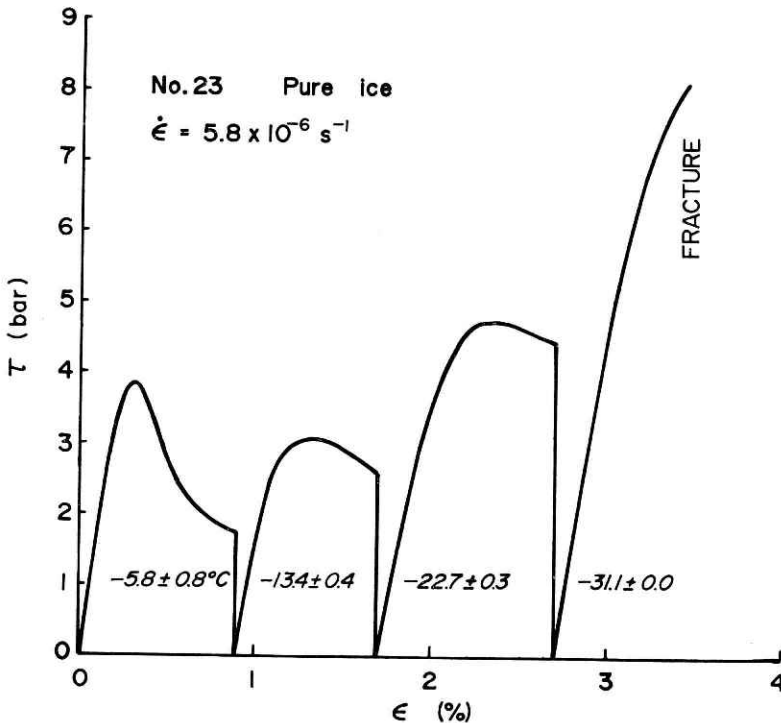


図 26 種々の温度下で変形を受けた純氷の応力・歪曲線 (歪速度: $5.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

Fig. 26 Stress-strain curve for one pure ice crystal deformed at different temperatures at a strain-rate of $5.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

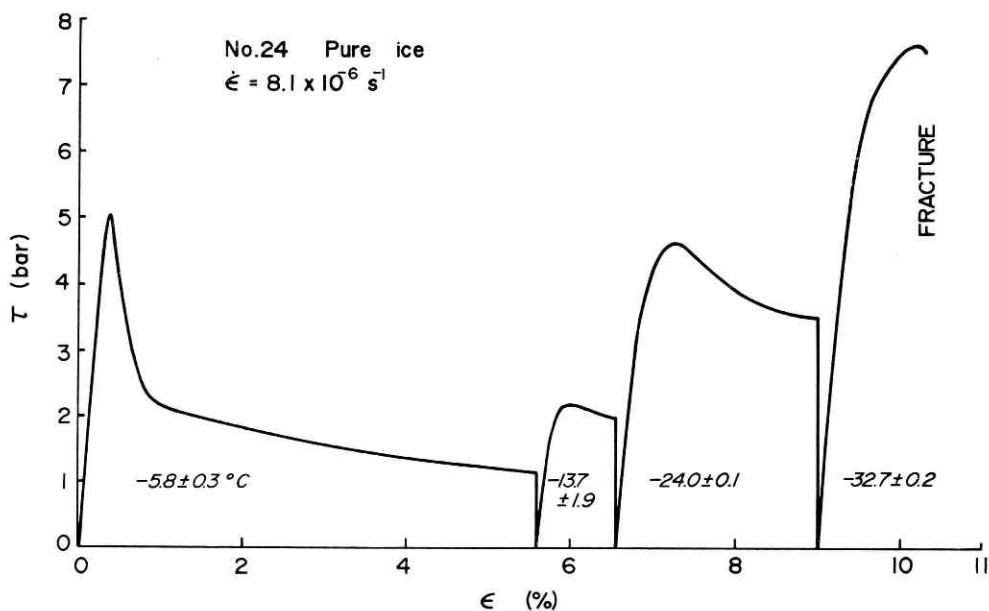


図 27 種々の温度下で変形を受けた純氷の応力・歪曲線 (歪速度: $8.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).
 Fig. 27 Stress-strain curve for one pure ice crystal deformed at different temperatures at a strain-rate of $8.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

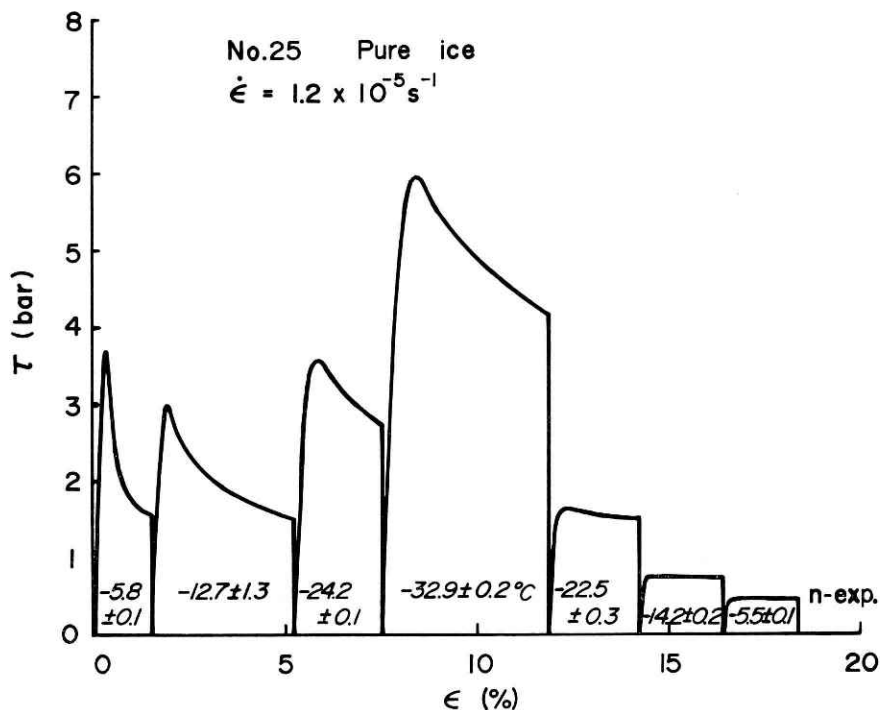


図 28 種々の温度下で変形を受けた純氷の応力・歪曲線 (歪速度: $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).
 Fig. 28 Stress-strain curve for one pure ice crystal deformed at different temperatures at a strain-rate of $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

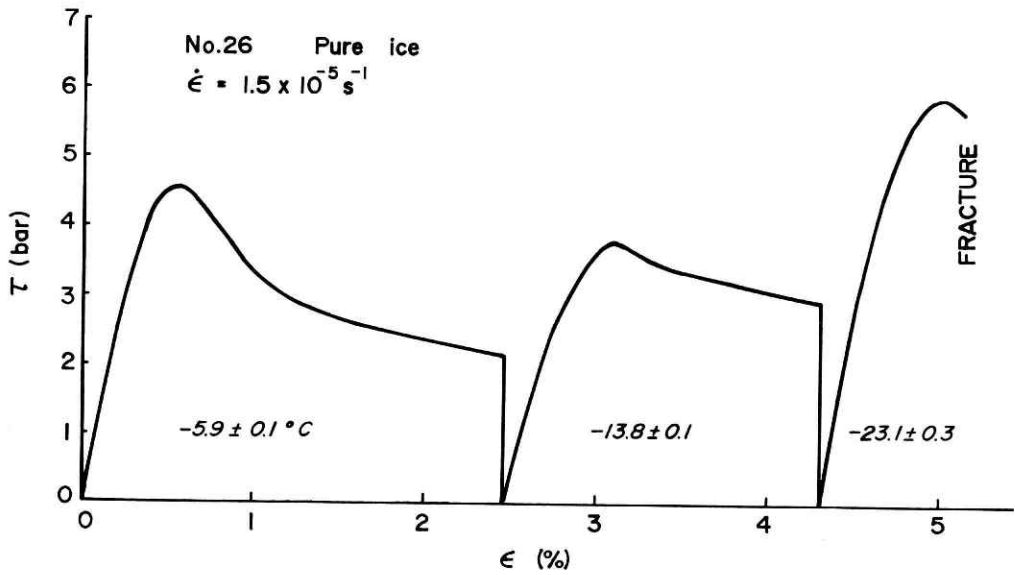


図 29 種々の温度下で変形を受けた純氷の応力・歪曲線 (歪速度: $1.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Fig. 29 Stress-strain curve for one pure ice crystal deformed at different temperatures at a strain-rate of $1.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

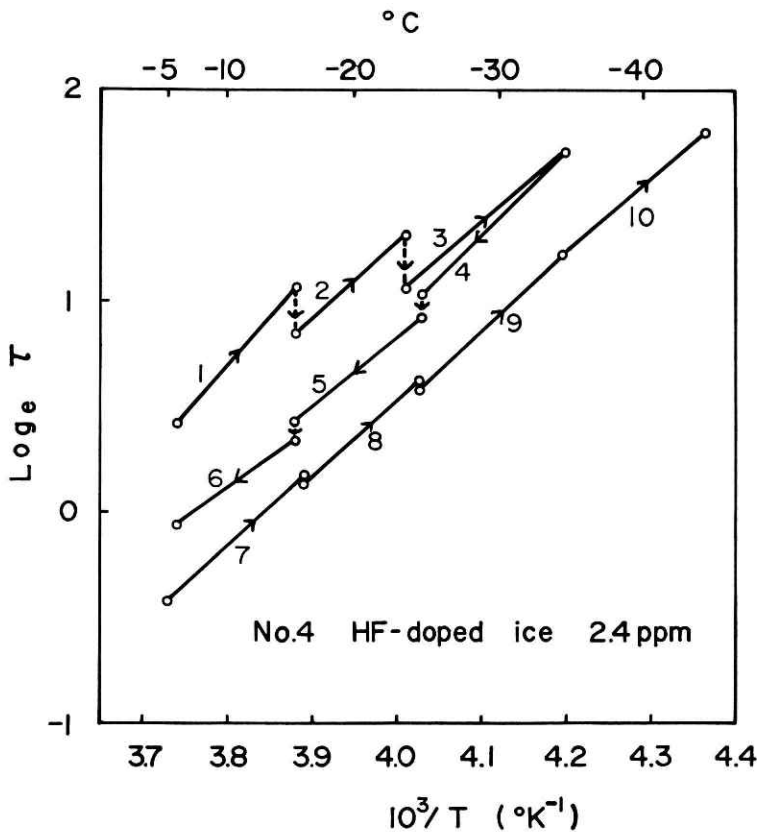


図 30 活性化エネルギーを求めるために行った実験での、温度変化前後の分解剪断応力 (氷の底面上の応力) の自然対数と絶対温度の逆数との関係。矢印は温度変化の向きを表わす (4 番の HF-氷、濃度: 2.4 ppm, 図 17 を参照)。

Fig. 30 Resolved shear stress as a function of reciprocal absolute temperature for one HF-doped crystal for determination of activation energy by comparison with stress immediately before and after changing temperatures. An arrow indicates the direction of change of the experimental temperature. The stress-strain curves are shown in Fig. 17.

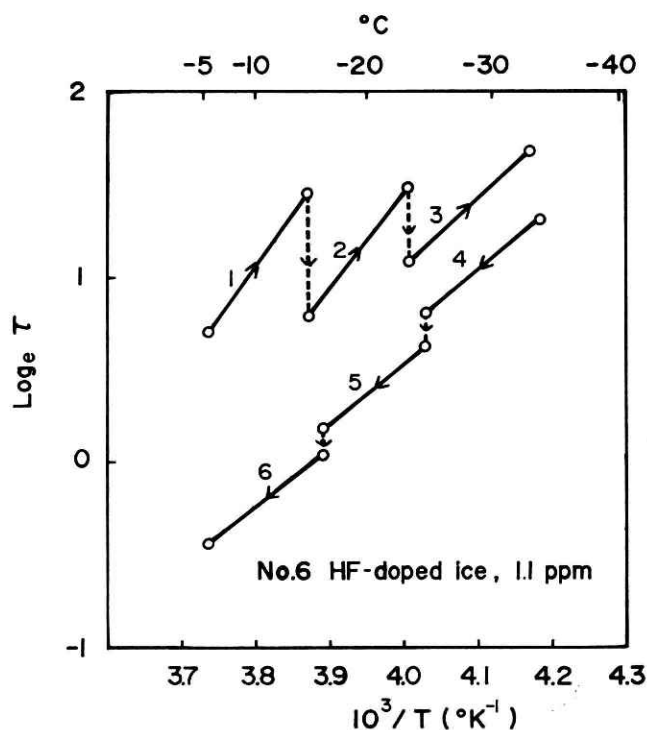


図 31 図30に同じ。但し氷の試料は異なる (6 番の HF-氷, 濃度: 1.1 ppm, 図19を参照)。

Fig. 31 The same as Fig. 30 except for sample. The stress-strain curves of the sample (No. 6, HF-doped ice whose dopant concentration is 1.1 ppm) are shown in Fig. 19.

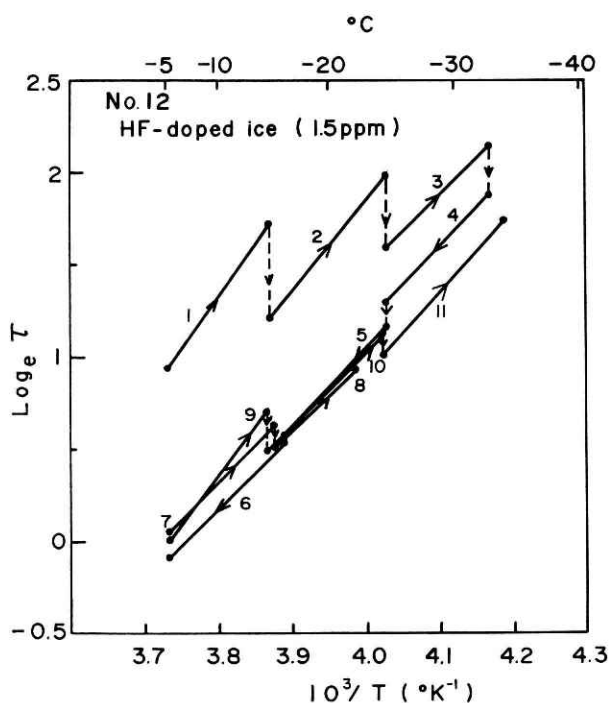


図 32 図30に同じ (12番の HF-氷, 濃度: 1.5 ppm, 図24を参照)。

Fig. 32 The same as Fig. 30 except for sample. The stress-strain curves of the sample (No. 12, HF-doped ice whose dopant concentration is 1.5 ppm) are shown in Fig. 24.

図 33 図30に同じ(HF-氷, 試料番号 : 1, 2, 5, 8, 濃度 : 1.5, 2.4, 1.1, 5.6 ppm, 対応図 : 図14, 図15, 図18, 図21).

Fig. 33 The same as Fig. 30 except for samples. The stress-strain curves of the samples [No. 1(HF-concentration being 1.5 ppm), No. 2 (2.4 ppm), No. 5 (1.1 ppm) and No. 8 (5.6 ppm)] are shown in Figs. 14, 15, 18 and 21, respectively.

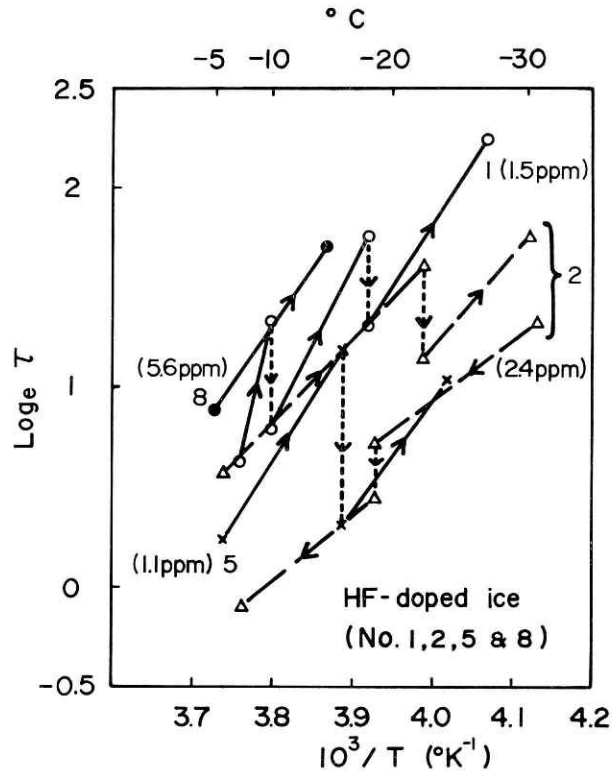
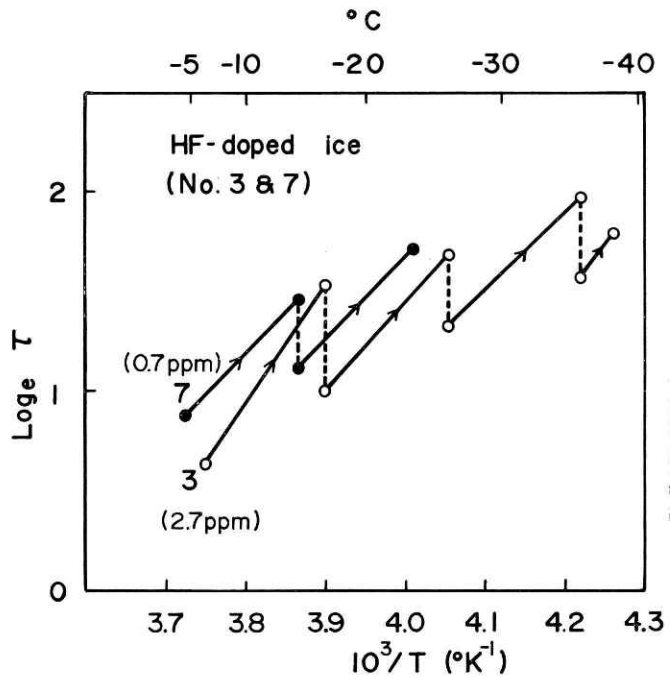


図 34 図30に同じ(HF-氷, 試料番号 : 3, 7, 濃度 : 2.7, 0.7 ppm, 対応図 : 図16, 図20).

Fig. 34 The same as Fig. 30 except for samples. The stress-strain curves of the samples [No. 3 (2.7 ppm) and No. 7 (0.7 ppm)] are shown in Figs. 16 and 20, respectively.



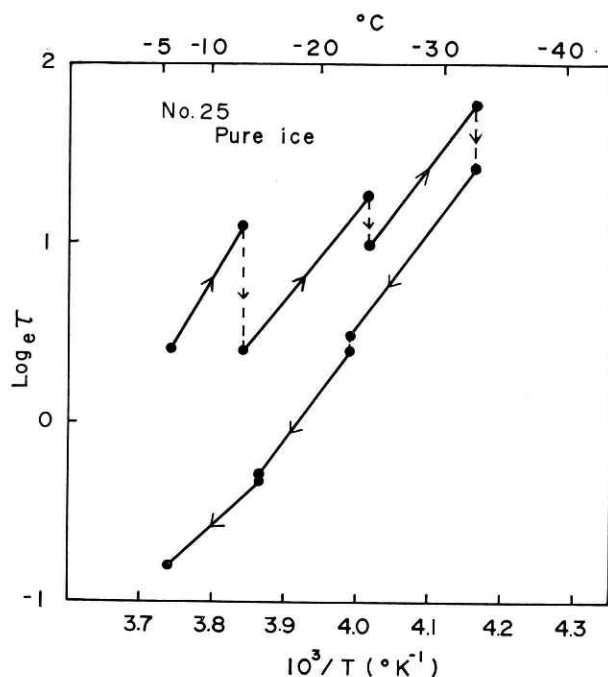


図 35 図30に同じ (25番の純氷, 図28参照).

Fig. 35 The same as Fig. 30 except for sample. The stress-strain curves of the sample (No. 25, pure ice crystal) are shown in Fig. 28.

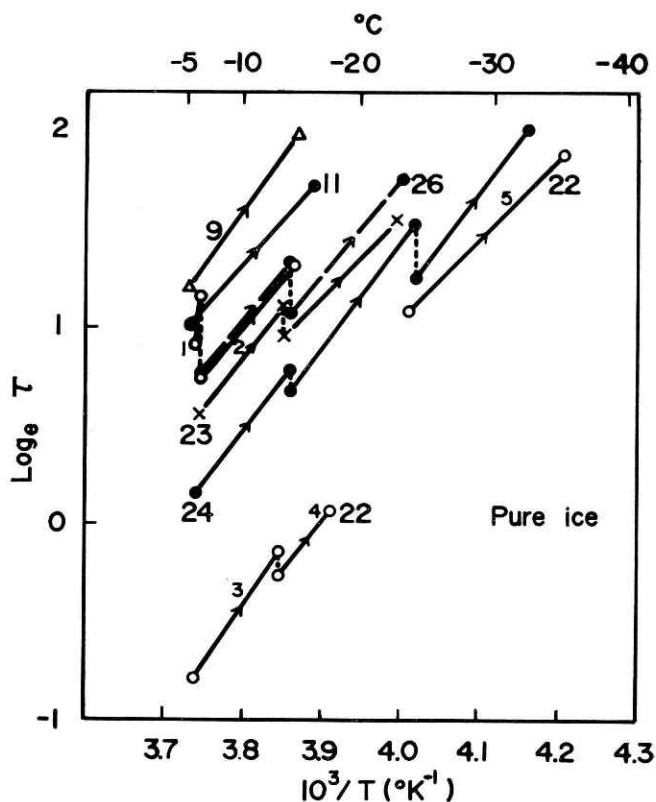


図 36 図30に同じ (純氷, 試料番号: 9, 11, 22, 23, 24, 26番, 対応図: 図22, 図23, 図25, 図26, 図27, 図29).

Fig. 36 The same as Fig. 30 except for samples. The samples used are Nos. 9 (cf. Fig. 22), 11 (Fig. 23), 22 (Fig. 25), 23 (Fig. 26), 24 (Fig. 27) and 26 (Fig. 29).

図 37 各温度におけるフッ化水素の軟化作用による最大応力の減少量。記号脇の数字はフッ化水素濃度 (ppm) を示す。直線 A は歪速度が $1 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ の時の値を示す。曲線 B はフッ化水素の濃度の影響を無視して描いたもの (歪速度: $2.7 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$)。直線 C は -10°C と -70°C における等フッ化水素濃度値 (3 ppm) に対応する二つの減少応力値を結んだもの。但し歪速度は $2.7 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 。

Fig. 37 Reduced stress by the softening effect of HF as a function of temperature and dopant concentration (ppm) as marked on the plot. The straight line A corresponds to the strain-rate of 10^{-5}s^{-1} ; lines B and C, to the strain-rate of $2.7 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$. B was drawn regardless of the influence of dopant concentration.

