



## 氷の拡張転位のエネルギー

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 福田, 明治 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/750">http://hdl.handle.net/10258/750</a>

# 氷の拡張転位のエネルギー

福田 明治

Energies of dissociated dislocations in ice

Akeharu Fukuda

## Abstract

Elastic energies of dissociated dislocations on the basal plane were calculated using anisotropic elasticity. Energies of stacking faults and dislocation cores were supposed to get total energies of the dislocations. It is proposed that a dislocation with  $[0001]$  Burgers vectors dissociated two partial dislocations with  $1/2 [0001]$  Burgers vector not with  $1/6 \langle 2203 \rangle$  Burgers vector, and that a combination of dislocations with  $[0001]$  Burgers vector and with  $1/3 \langle 1120 \rangle$  Burgers vector is stable.

## 1. はじめに

常圧下の氷の結晶構造は六方晶（詳しくは、ウルツ鉱型 ZnS の Zn と S をともに  $H_2O$  に置きかえた型）である。この六方晶の基本格子ベクトルは 4 軸表示で  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  および  $c$  であり、この結晶中の任意のベクトルを  $\langle hkil \rangle$  で表す。ここで  $i = -(h+k)$  の関係がある。氷の転位は、この 4 軸表示で、バーガース・ベクトルが  $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,  $[0001]$ ,  $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$  のものが、X 線回折顕微法によって確認されている<sup>1)2)3)</sup>。

氷のこれらの転位の拡張は、今では、当然のこととなりつつある。しかし、この顕微法の最高分解能は  $1 \mu m$  程度であるから、これより詳細は観察できない。それ故、氷の転位の拡張幅は極端に大きいとはいえ、これより一桁以下であるから、この方法では確認できない。もっと分解能の大きな電子顕微鏡では、氷の結合エネルギーが小さいため、電子が氷の分子をはじき出してしまうため、格子間分子を多量に作りだし、この影響を受けやすいと思われる拡張転位の研究には不向きである。

従って、氷の転位の拡張に関することは、転位の挙動や積層欠陥の現在の知見をもとに計算によって導出されなければならない。しかし、拡張幅については議論されるが、エネルギーに関するものについては、あまり議論されてはいない。これは、転位の芯のエネルギーが知られていないことにもよる。この論文では、いくつかの仮設をたてて、そのエネルギーに関する事柄を導出しようと試みる。

## 2. 部分転位と積層欠陥

氷の部分転位の主なものは3種類あると考えられる。このうち、1つはX線回折顕微鏡法で既に確認されている<sup>3)</sup>。他のものは、直接観察されていないが、その存在の可能性の高いことを示すのもこの論文の目的である。この部分転位を先に述べた完全転位の拡張によって示し、これに付随する積層欠陥について述べる。

$1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ バーガース・ベクトルの転位は氷の塑性変形のほとんど全部を担う重要な転位である。この転位は

$$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle = \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0 \rangle + \frac{1}{3}\langle 01\bar{1}0 \rangle \quad (1)$$

型の反応で、2つの $1/3\langle 1\bar{1}00 \rangle$ の部分転位に分解して、拡張転位になっていることが考えられる。この部分転位はまだ直接に観察されていない。しかし、X線回折顕微鏡法では $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の完全転位として観察されているこの転位からせん転位であっても、六方晶基底面（以下、簡単に、底面という）内だけを運動することなどから<sup>4)</sup>、拡張していることは確実である。このように拡張しているとき、この部分転位の間にある積層欠陥は結晶幾何学的要請から、氷の正規のウルツ鉱型の中に、ダイヤモンド型の構造が2層入った形態となる。

つぎの、 $\langle 0001 \rangle$ バーガース・ベクトルの転位は人工氷単結晶中に同心円ループ転位群として顕著にみられるものである。この転位の殆んどものは刃状転位ループとして底面内で観察されている。底面から立ち上がりらせん成分をもつことは極めて稀である。この転位は点欠陥の吸収、排出で運動し、氷の塑性変形に関わりをもつ、拡散に支配されるため変形量は小さいが、先の $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 転位でまかなえない変形方向を受け持つ重要性がある<sup>5)</sup>。この転位は、

$$\langle 0001 \rangle = \frac{1}{2}\langle 0001 \rangle + \frac{1}{2}\langle 0001 \rangle \quad (2)$$

あるいは

$$\langle 0001 \rangle = \frac{1}{6}\langle 2\bar{2}03 \rangle + \frac{1}{6}\langle \bar{2}203 \rangle \quad (3)$$

型の反応により、2つの部分転位に分解する幾何学的可能性がある。現在のところ、いずれが優勢であるのか知られていない。前者、 $1/2\langle 0001 \rangle$ の部分転位の積層欠陥はダイヤモンド型構造が3層であり、後者、 $1/6\langle 2\bar{2}03 \rangle$ の部分転位の間積層欠陥はダイヤモンド型構造が1層である。実際に観察されている積層欠陥は後者のものであるが、決して、この反応によって見られているのではない。

最後に、 $1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$ バーガース・ベクトルの転位は主として熱処理による点欠陥の欠乏、余剰により発生すると考えられる。この転位は

$$\frac{1}{3}[11\bar{2}3] = \frac{1}{6}[20\bar{2}3] + \frac{1}{6}[02\bar{2}3] \quad (4)$$

型の反応により、2つの $1/6\langle 2\bar{2}03 \rangle$ の部分転位に分解することが観察されている<sup>3)</sup>。この部分転位に付随する積層欠陥はダイヤモンド型が1層である。転位の拡張、部分転位、積層欠陥が実際に観察されているのは、この反応の場合だけである。

### 3. 氷の弾性異方性とエネルギー・ファクタ

弾性率は Dantle<sup>6)</sup> によって求められ、 $-20^\circ\text{C}$  で、 $C_{11}=13.30$ ,  $C_{33}=14.55$ ,  $C_{44}=2.91$ ,  $C_{12}=6.77$ ,  $C_{13}=5.83$  (単位は $10^{10} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$ , c 軸を第3軸として表示) である。格子常数は数多くの研究者によって求められ Lonsdale<sup>7)</sup> によってまとめられており、 $-20^\circ\text{C}$  では、 $a=1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle = 4.52$ ,  $c=\langle 0001 \rangle = 7.63$  (単位はÅ) である。

転位の弾性エネルギーは、等方弾性体であればらせん転位、刃状転位についてそれぞれ、

$$(\text{screw}) = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}, \quad (\text{edge}) = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (5)$$

となり、 $G$  は剛性率であり、 $\nu$  はポアソン比である。 $b$  はバーガス・ベクトルの大きさで、 $r_0$  は転位の芯の半径で、 $R$  は結晶の大きさ、または、転位間の平均距離である。らせん転位については、剛性率  $G$  そのものを、刃状転位については  $G/(1-\nu)$  をエネルギー・ファクタと呼ぶ。氷は弾性率をみると方位によって10%程度の異方性がある。したがって、異方性を考慮したエネルギー・ファクタを用いなければならない<sup>7)</sup>。

本論文では転位が底面内にあるときだけを扱う。座標は転位に沿って  $z$  軸をとり、六方晶  $c$  軸に沿って  $y$  軸をとり、両者に直角に  $x$  軸をとる。すなわち、 $zx$  面が底面となる。らせん転位のエネルギー・ファクタは

$$K_s = \sqrt{C_{44} \cdot C_{66}} \quad (6)$$

で求められ、 $3.08 \times 10^{10} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$  である。刃状転位のエネルギー・ファクタは2つある。バーガス・ベクトルが  $x$  軸に平行ならば、

$$K_{ex} = (\bar{C}_{11} + C_{13}) \sqrt{\frac{C_{44}(\bar{C}_{11} - C_{13})}{C_{33}(\bar{C}_{11} + C_{13} + 2C_{44})}}, \quad \bar{C}_{11} = \sqrt{C_{11} \cdot C_{33}} \quad (7)$$

で求められ、 $4.96 \times 10^{10} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$  である。バーガス・ベクトルが  $y$  軸に平行ならば、

$$K_{ey} = (\bar{C}_{11} + C_{13}) \sqrt{\frac{C_{44}(\bar{C}_{11} - C_{13})}{C_{11}(\bar{C}_{11} + C_{13} + 2C_{44})}} \quad (8)$$

で求められ、 $5.19 \times 10^{10} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$  である。これらのエネルギー・ファクタは転位の応力場を表わすときにもそのまま使用される。

#### 4. 転位の弾性エネルギー

転位のエネルギーを弾性エネルギーと芯のエネルギーに分けると、前者は弾性論で導出できるが、後者は理論的に導出することはできない。芯のエネルギーは小角境界のエネルギーなどから実験的に求めるが、これらの実験を正しく行うことはむずかしい。とくに、部分転位では無理と思われる。

弾性エネルギーを求める方法の一つに、結晶に適当な切れ目を入れて、目的の転位を形成させるための変位をおこない、このとき、する仕事が弾性エネルギーとして貯えられるとする方法がある。図1のように転位の芯となる部分  $r_0$  をくり抜き、切れ目をいれる。形成させる転位が  $z$  軸と平行になり、切れ目の面が底面、すなわち  $zx$  面になるように座標軸をきめておく。この座標軸のとり方は先のエネルギー・ファクタを求めたときのものと一致させてある。切れ目の下側に対して上側をずらす。このとき結晶全体は弾性的に変形してずらせた大きさのバーガース・ベクトルをもつ転位がくり抜き（芯）の部分にでき、周りにその転位の応力場をつくる、したがって、このつくられた応力に抗しながらずらしてゆくことになり、仕事をする。このときした仕事がこの転位の弾性エネルギーとして貯えられる。

つぎに、転位が2本平行に並んでいる場合の転位のエネルギーについて述べる。図2のように、1本目の転位を  $x = -w$ ,  $y = 0$  のところに、上記のようにつくっておく。このとき既にこの転位の弾性エネルギーが貯えられている。切れ目を相対的にずらせて  $z$  軸上に2本目の転位をつくる。このとき、このつくられていく転位の応力場と1本目の転位の応力場を重ね合わされて応力場に抗して仕事をする。そして、この仕事をすでに1本目の転位をつくったときに貯えられていた仕

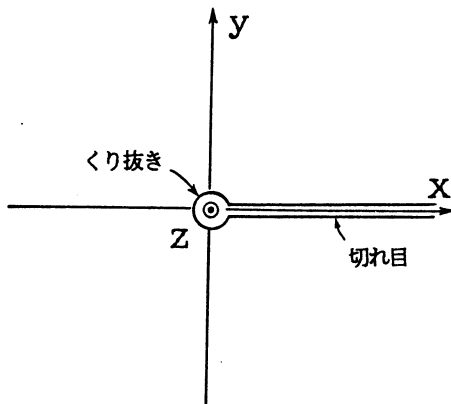


図1. 1本目の転位の形成

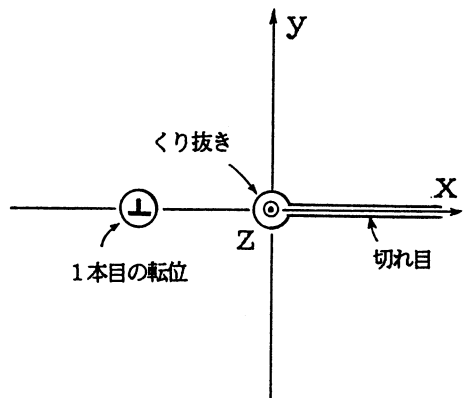


図2. 2本目の転位の形成

事の和が転位が2本あるときの弾性エネルギーとなる。以下に述べる拡張転位は平行な2本の部分転位からなっているので、弾性エネルギー計算はこの方法に従って行なった。

氷の拡張転位のエネルギー

$1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ バーガス・ベクトルの全転位の弾性エネルギーはバーガス・ベクトルの大きさを  $a$  として、転位とバーガス・ベクトルのなす角を  $\alpha$  とすれば、

$$W_{at} = \frac{a^2}{4\pi} \{K_{ex} \sin^2 \alpha + K_s \cos^2 \alpha\} \ln \frac{R}{r_0} \quad (9)$$

これが2つの  $1/3\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 型の部分転位に分解して、その間隔が  $W$  となっているとき(バーガス・ベクトルの大きさは  $p$  で示す)、この弾性エネルギーをさきに示した手順で求めると、

$$W_{ad} = \frac{K_{ex} p^2}{4\pi} \left\{ \left( \frac{3}{2} - \cos^2 \alpha \right) \ln \frac{R}{r_0} + \left( \frac{3}{2} - 2\cos^2 \alpha \right) \ln \frac{W+R}{W+r_0} \right\} \\ + \frac{K_s p^2}{4\pi} \left\{ \left( \frac{1}{2} - \cos^2 \alpha \right) \ln \frac{R}{r_0} + \left( 2\cos^2 \alpha - \frac{1}{2} \right) \ln \frac{W+R}{W+r_0} \right\} \quad (10)$$

$[0001]$ バーガス・ベクトルの全転位の弾性エネルギーはバーガス・ベクトルの大きさを  $c$  とすると、

$$W_{ct} = \frac{K_{ey} c^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (11)$$

これが、 $1/2[0001]$ 型の部分転位に分解して、その間隔が  $W$  となっているとき(バーガス・ベクトルの大きさ  $h=c/2$  で示す)、その弾性エネルギーは、

$$W_{cd1} = \frac{K_{ey} h^2}{2\pi} \left\{ \ln \frac{R}{r_0} + \ln \frac{W+R}{W+r_0} \right\} \quad (12)$$

つきき、 $1/6\langle 2\bar{2}03 \rangle$ 型の部分転位に分解しているとき、このバーガス・ベクトルの  $zx$  面上の分解成分ベクトルと  $z$  軸となす角を  $\beta$  とすれば、弾性エネルギーは

$$W_{ed2} = \frac{K_{ex} h^2}{2\pi} \left\{ \ln \frac{R}{r_0} + \ln \frac{W+R}{W+r_0} \right\} + \frac{p^2}{2\pi} \{K_{ex} \sin^2 \beta + K_s \cos^2 \beta\} \left\{ \ln \frac{R}{r_0} - \ln \frac{W+R}{W+r_0} \right\} \quad (13)$$

$1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$ バーガス・ベクトルの全転位の弾性エネルギーは

$$W_{c+a} = \frac{1}{4\pi} \{K_{ey} c^2 + K_{ex} a^2 \sin^2 \alpha + K_s a^2 \cos^2 \alpha\} \ln \frac{R}{r_0} \quad (14)$$

ここで、この転位のバーガス・ベクトルの大きさは  $(c^2 + a^2)^{1/2}$  であるが、新しく特定の記号をつくらず  $c$ ,  $a$  を用いてあり、この方が便利である。なお  $\alpha$  は、 $zx$  面上の分解ベクトルと転位のなす角である。この転位が  $1/6\langle 2\bar{2}03 \rangle$ 型の部分転位に分解してその拡張幅  $W$  であれば、弾性エネルギーは、

$$W_{h+p} = \frac{K_{ey} h^2}{2\pi} \left\{ \ln \frac{R}{r_0} + \ln \frac{W+R}{W+r_0} \right\} + \frac{K_{ex} p^2}{4\pi} \left\{ \left( \frac{3}{2} - \cos^2 \alpha \right) \ln \frac{R}{r_0} + \left( \frac{3}{2} - 2\cos^2 \alpha \right) \ln \frac{W+R}{W+r_0} \right\} \\ + \frac{K_s p^2}{2\pi} \left\{ \left( \frac{1}{2} + \cos^2 \alpha \right) \ln \frac{R}{r_0} + \left( 2\cos^2 \alpha - \frac{1}{2} \right) \ln \frac{W+R}{W+r_0} \right\} \quad (15)$$

ここで、この転位のバーガス・ベクトルの大きさは  $(h^2+p^2)^{1/2}$  であるが、新しく特定の記号をつくらず、 $h, p$  を用いてある。

## 5. 積層欠陥エネルギー

実験的にエネルギー密度の知られている積層欠陥はダイヤモンド型が1層のものであり、その値は  $0.31 \text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$  である。ダイヤモンド型が2層および3層のものについては単純に1層のものの2倍および3倍程度とし、それぞれ  $0.6, 0.9 \text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$  と仮定する。この値に拡張幅をかけると積層欠陥のエネルギーになる。これに弾性エネルギーを加えて、このエネルギーの最小値をとる幅  $W$  を求めると、これが拡張転位の平衡幅である。

このようにして求めた拡張幅は、 $1/3\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$  が  $1/3\langle 1\ \bar{1}\ 0\ 0 \rangle$  に分解しているときは  $W = 193 \text{Å}$  ( $\alpha = 0$ ),  $533 \text{Å}$  ( $\alpha = \pi/2$ ) である。 $[0\ 0\ 0\ 1]$  が  $1/2[0\ 0\ 0\ 1]$  に分解しているときは  $W = 1243 \text{Å}$  である。 $[0\ 0\ 0\ 1]$  が  $1/6\langle 2\ \bar{2}\ 0\ 3 \rangle$  に分解しているときは、 $W = 2531 \text{Å}$  ( $\beta = 0$ ),  $1874 \text{Å}$  ( $\beta = \pi/2$ ) である。 $1/3\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 3 \rangle$  が  $1/6\langle 2\ 0\ \bar{2}\ 3 \rangle$  に分解しているときは、 $W = 3983 \text{Å}$  ( $\alpha = 0$ ),  $4640 \text{Å}$  ( $\alpha = \pi/2$ ) である。

## 6. 転位の芯のエネルギー

転位の芯の半径はバーガス・ベクトルの半径の5倍と仮定する。芯のエネルギーはエネルギー密度  $k = 4 \times 10^8 \text{erg}\cdot\text{cm}^{-3}$  を仮定し、これに芯の半径の自乗をかけたものとする。これはバーガス・ベクトル  $1/3\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$  転位の芯のエネルギーを通常見積っているもの<sup>8)</sup>を基本とした。

## 7. ま と め

平衡幅が決定されると、 $R$  が与えられると、平衡状態の弾性エネルギーが決定される。 $R$  は、 $X$  線回折顕微法で観察される試片が通常数 mm なので、1mm としておく。これに積層欠陥のエネルギーと芯のエネルギーを加えると拡張転位全体のエネルギーとなる。全転位のエネルギーは弾性エネルギーと芯のエネルギーの和である。

$1/3\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$  バーガス・ベクトルの全転位のエネルギー

$$\begin{aligned} E_{at} &= 8.55 \times 10^{-5} \text{erg}\cdot\text{cm}^{-1} (\alpha = 0) \\ &= 12.52 \times 10^{-5} \text{erg}\cdot\text{cm}^{-1} (\alpha = \pi/2) \end{aligned} \quad (15)$$

拡張しているときは、

$$\begin{aligned} E_{ad} &= 8.03 \times 10^{-5} \text{erg}\cdot\text{cm}^{-1} (\alpha = 0) \\ &= 11.64 \times 10^{-5} \text{erg}\cdot\text{cm}^{-1} (\alpha = \pi/2) \end{aligned} \quad (16)$$

氷の拡張転位のエネルギー

[0 0 0 1]バーガス・ベクトルの全転位のエネルギー

$$E_c = 3.34 \times 10^{-4} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (17)$$

1/2[0 0 0 1]に拡張しているとき

$$E_{cd1} = 2.86 \times 10^{-4} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (18)$$

1/6<2 2 0 3>に拡張しているとき

$$\begin{aligned} E_{cd2} &= 3.02 \times 10^{-4} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (\beta = 0) \\ &= 3.12 \times 10^{-4} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (\beta = \pi/2) \end{aligned} \quad (19)$$

1/3<1 1 2 3>バーガス・ベクトルの全転位のエネルギー

$$\begin{aligned} E_{c+a} &= 4.13 \times 10^{-4} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (\alpha = 0) \\ &= 4.51 \times 10^{-4} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (\alpha = \pi/2) \end{aligned} \quad (20)$$

拡張しているときは、

$$\begin{aligned} E_{h+p} &= 3.46 \times 10^{-4} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (\alpha = 0) \\ &= 3.77 \times 10^{-4} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (\alpha = \pi/2) \end{aligned} \quad (21)$$

以上に値を比較した興味ある結果は、すべての転位について拡張した方がエネルギーが低いことが示されている。つまり、転位はすべて拡張した状態にあるとみられる。また、[0 0 0 1]バーガス・ベクトルの転位は1/6<2 2 0 3>型に拡張するよりも1/2[0 0 0 1]型に拡張する方がエネルギーが低い。つまり、拡張は後者の型をとっていると考えられる。1/3<1 1 2 0>バーガス・ベクトルの転位と[0 0 0 1]バーガス・ベクトルの転位とが合体して、1/3<1 1 2 3>バーガス・ベクトルの転位となった方が全転位でも拡張転位でもエネルギーが低くなる。つまり、この2つの転位が出合えば合体し、また、1/3<1 1 2 3>バーガスの転位は分離し難いであろう。

参考文献

- 1) Hayes, C.E. and Webb W.W. : Science **147**, 44 (1965)
- 2) Fukuda, A. and Higashi, A. : J.J.A.P. **8**, 993 (1969)
- 3) Oguro, M. and Higashi, A. : Physics and Chemistry of Ice (Roy. Soc. Canada 1973) P338
- 4) Fukuda, A. and Higashi, A. : Cryst. Latt. Defect. **4**, 203 (1973)
- 5) Fukuda, A., Hondoh, T. and Higashi, A. : Journal de Physique **48**, C1-163 (1987)
- 6) Dantle, G. : Phys. Kondens. Materie. **7**, 390 (1968)
- 7) Hirth, J.P. and Lothe, J. : Theory of dislocations P429 (McGraw-Hill, New York 1968)



福 田 明 治

8 ) Oguro, M. and Higashi, A. : J.J.A.P. **18**, 1897 (1979)