

塑性変形を生み出す素過程プラストンの 原子論的解析

尾方 成 信*

1. はじめに

外部から与えられる力学, 熱, 化学ポテンシャル負荷が誘起する応力場, 温度場, 化学ポテンシャル場や, すでに材料に内在しているこれらの場が発生する自由エネルギー勾配による熱力学的駆動力を受け, 材料はその状態を変化させていく. その変化のうち, 結果として永久変形を生み出すものを塑性変形という. プラストンとはこの「塑性変形を生み出す素過程」と定義される. より大域的で一樣な変形を好む弾性変形と異なり, 塑性変形は局所的な原子構造変化の集積により実現される. つまりプラストンは原子スケールの素過程である. 従ってそれを根源的に理解するためには, 原子構造の変化を直視し, さらには, どのような駆動力がその変化を実現しているかを明らかにする必要がある. 原子構造の変化については, めざましく発達している電子顕微鏡がそれを捉えつつある. 一方で, その駆動力を明らかにするためには, 自由エネルギーや材料内部の場を解析する必要があり, 電子・原子論的解析が有効かつ不可欠となる.

プラストンを「塑性変形を生み出す素過程」と定義するならば, 結晶の原子面間すべり(または原子面を複数含む領域のせん断)を誘起する転位線素の発生や運動, 双晶を成長させる双晶境界の disconnection 線素の発生や運動, ガラス材料の局所すべりを誘起する shear transformation zone (STZ)⁽¹⁾の発生や運動などがそれに含まれる. また, クリープ変形をもたらす原子拡散⁽²⁾も含まれることになる. 多様な材料に多様な変形過程が存在することを考慮すれば, 恐らくこれまでに知られていない, または観察されていても未定義のプラストンが数多く存在するはずである.

プラストンの発生や運動の熱力学的駆動力は, 上述のとおり

り自由エネルギー勾配である. その発生や運動の過程は, 熱力学的駆動力が作用する中で, 系が変化していく方向に存在する活性化自由エネルギー障壁を越えていく熱活性化過程である. 原子構造変化とそれともなうエネルギー変化を解析できる電子・原子論的解析を用いれば, プラストンを駆動させる自由エネルギー勾配や活性化自由エネルギーを評価することができる. そして, 材料が温度場や応力場などが印加された環境に置かれたときに, どのような熱力学的駆動力のもとで, どのプラストンが, どの程度の頻度で活動するかを知ることができる. また同時に, プラストンの活動が与える原子構造変化, すなわち変形量(塑性ひずみ)を見積もることができ, プラストンの活動がもたらす材料の応力変化を知ることができる. これは有限温度における塑性変形のダイナミクスやその力学を電子・原子論に立脚して予測することが可能であることを意味する.

第一原理計算や分子動力学計算の高精度化や自由エネルギーの解析手法の発達により, 電子・原子論的解析の予測精度はここ10年で格段に向上しており, 様々な材料やプラストンに対して定量的な予測解析が可能になってきている.

2. 自由エネルギー地形と力学応答

プラストンの発生や運動は塑性ひずみ ϵ_p を生じさせる. この塑性ひずみは, 材料内部の弾性ひずみ場を変化させる. 外部から材料に与えられる平均ひずみ速度を $\dot{\epsilon}$ とし, プラストンの活動によって与えられる塑性ひずみの時間変化率(塑性ひずみ速度)を $\dot{\epsilon}_p$ とすると, 材料の平均応力 σ の時間変化率 $\dot{\sigma}$ は材料の弾性剛性を C として次式で与えられる.

$$\dot{\sigma} = C(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_p) \quad (1)$$

プラストンの活動により, 純粋な弾性変形の場合に比べ, 平

* 大阪大学大学院基礎工学研究科; 教授(〒560-8531 豊中市待兼山町1-3)

Atomistic Analysis of Plaston; Shigenobu Ogata>(*Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)

Keywords: *plaston, plasticity, plastic strain, thermal activation, free energy, transition state theory, first-principles analysis, molecular dynamics simulation*

2022年7月13日受理[doi:10.2320/materia.61.853]

均応力の時間変化率が低下する。プラストンの活動が活発になり、塑性ひずみ速度が外部から与えられる平均ひずみ速度より大きくなると、平均応力は低下しはじめる。

プラストンの熱活性化過程の自由エネルギーの変化の概略図を図1に示す。これはある状態(A)でプラストンが活動して、原子構造が励起し、鞍点(B)を經由して別の状態(C)に遷移する過程を示している。遷移前後での自由エネルギー変化((A)と(C)の自由エネルギー差)はプラストンの活動の熱力学的駆動力を与える。自発的に塑性変形が進行する特別な場合を除き、力学的に安定な状態にある材料では、この熱力学的駆動力は負である。ところが、プラストンの活動があるひずみ成分を発生させる場合に、それと共役な応力成分が外部から作用すると、プラストンはエネルギーが高い状態へと活性化される。そして、当該応力が十分大きくなると熱力学的駆動力は負から正に転じる。プラストンが活動するためには、この正の熱力学的駆動力が必要条件である。しかし、これだけではプラストンは活動しない。正の熱力学的駆動力に加えて、活性化自由エネルギー障壁((A)と(B)の自由エネルギー差)を越えるための熱エネルギーによる活性化が必要である(ただし、十分大きな応力の作用があれば、熱エネルギーがなくても活動する)。遷移状態理論によれば、(A)から(C)に至る状態遷移の頻度 ν は次式で与えられる。

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2)$$

ここで、 ΔG は活性化自由エネルギー、 T は温度、 k_B はボルツマン定数、 ν_0 は頻度定数である。この頻度に当該プラストンが与えるひずみ量をかけると、塑性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_p$ が得られ、式(1)を応力について解くことができる。なお、活性化自由エネルギーは応力テンソル、温度の関数であり、それらに対する活性化自由エネルギーの変化は、活性化体積テンソル、活性化エントロピーとして知られる量である。

このようにプラストンを通じて電子・原子論的解析と材料の力学応答とを結びつけることができる。様々なプラストンが活発に活動し、塑性変形が進行していくと、それにともなって材料中の欠陥場や組織も変化する。このような材料中の構造変化は、プラストンの熱力学的駆動力や活性化自由エネルギーを変化させ、プラストンの発生頻度を変化させる。その変化の仕方はプラストンの種類によって異なるため、一般

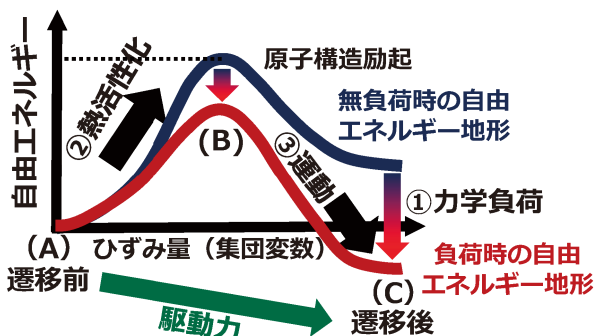


図1 プラストンの活動(熱活性化)とその自由エネルギー変化。

的に、発生頻度が高くなるプラストンは塑性変形の進行に伴って変化する。また、負荷する応力や温度や化学ポテンシャルの変化によっても、発生頻度が高くなるプラストンは変化する。

3. プラストンの原子論的解析

これまでに、多様なプラストンの発生と運動の原子論的解析がなされている。例えば、ナノインデンテーションでの無欠陥領域からの転位核生成⁽³⁾⁻⁽⁶⁾や双晶核生成⁽⁷⁾、き裂先端からの転位核生成⁽⁸⁾、双晶境界における disconnection の核生成⁽⁹⁾、ナノ材料の表面や結晶粒界などからの転位核生成⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁴⁾(図2)、ガラス材料の STZ の発生と運動⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾、転位キック形成や運動⁽¹⁹⁾⁻⁽²³⁾、クリープ変形をもたらす原子拡散⁽¹⁴⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾などがある。プラストンの原子論的解析には有限温度、有限応力下や、ある一定の化学ポテンシャル下での解析が必要となる。したがってその解析には、様々なアンサンブルを実現できる第一原理分子動力学解析や古典分子動力学解析が適している。しかしこういった分子動力学解析は、原子振動の時間スケールを陽に解析対象とするため、解析できる時間はどうしてもマイクロ秒程度に限られる。温度や応力条件によってはプラストンの発生や運動の時間スケールは多くの場合マイクロ秒以上になる。このような場合には、加速分子動力学解析⁽¹²⁾⁽²⁶⁾や、有限温度下での自由エネルギー地形解析法⁽⁹⁾を適用するなど、工夫が必要となる。原子論的解析によって求められた、活性化体積⁽¹²⁾などの熱力学量は、定量的にも実験と良く合う。

多くの原子論的解析を用いた研究で解析対象となっている塑性変形現象は、それ以上要素に分割することができない「素過程」、すなわちプラストンそのものではないことが多い。原子拡散のような場合を除き、多くはプラストンの発生や運動が積み重なって生じる現象を解析対象としている。例えば、無欠陥場での転位核生成は、転位ループの生成と拡張によって与えられるが、ループの拡張は多数の転位線素(プラストン)の発生と運動がもたらすものである。しかし、この現象を律速している熱活性化過程は必ずしも転位線素の熱活性化ではなく、転位ループが拡張する際に現れるもっと大域的な自由エネルギー障壁である。このように一般的には、プラストンの発生や運動の熱活性化自由エネルギー障壁と、塑性ひずみ速度を支配する過程の熱活性化自由エネルギー障壁は異なる。

4. おわりに

塑性変形の素過程というプラストンの概念は、ともすれば塑性変形=転位運動とする固定観念を覆し、全く新しい塑性変形の普遍的学理を導くものである。こういった学理と最先端の原子レベル計測や電子・原子論的解析が融合すれば、塑性変形を原理原則である電子・原子論から根本的に理解できるはずである。さらに今後、著しく発達しているデータサイ

