

プラストン研究の最前線

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、より大域的で一様な変形を好む弾性 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に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.

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{C}(\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\mathrm{P}}) \tag{1}$$

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)を経由して別の状態(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 v は 次式 で 与えられる.

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_{\rm B}T}\right) \tag{2}$$

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、 v_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 $\hat{\epsilon}_P$ 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⁾, 転位キンク形成や運動(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



図2 粒界からの転位核生成の原子論的解析.(a) CuΣ=9対称傾角粒界からの転位核生成,(b) 転位核生成過程の活性化自由エ ネルギーの温度,応力依存性.文献(12)より転載.なお文献(12)では,加速分子動力学法により,(a)のような単一の転位 核生成が生じるのは通常の実験室での力学試験のひずみ速度程度の場合であり,ひずみ速度が約10桁早い通常の分子動力 学計算では,多数の転位が同時に核生成するという全く異なる結果が得られることが示されている.

エンスを活用することで,材料組成や組織の制御を通じたプ ラストンの制御や,材料の強度・延性・靱性,応力-ひずみ 関係の制御が可能になるのではないかと想像する.

文 献

- (1) A. S. Argon: Acta Metall., 27(1979), 47-58.
- (2) J.-P. Du, W.-T. Geng, K. Arakawa, J. Li and S. Ogata: J. Phys. Chem. Lett., 11(2020), 7015–7020.
- (3) T. Zhu, J. Li, K. J. Van Vliet, S. Ogata, S. Yip and S. Suresh: J. Mech. Phys. Solids, 52(2004), 691–724.
- (4) Y. Sato, S. Shinzato, T. Ohmura and S. Ogata: Int. J. Plast., 121 (2019), 280–292.
- (5) Y. Sato, S. Shinzato, T. Ohmura, T. Hatano and S. Ogata: Nat. Commun., 11(2020), 4177 (9 pages).
- (6) Z.-Y. Nie, D.-G. Xie, Y. Sato, S. Ogata, J. Li, E. Ma and Z.-W. Shan: Acta Mater., 232(2022), 117944 (11 pages).
- (7) A. Ishii, J. Li and S. Ogata: Int. J. Plast., 82 (2016), 32–43.
- (8) T. Zhu, J. Li, A. Samanta, A. Leach and K. Gall: Phys. Rev. Lett., 100 (2008), 025502 (4 pages).
- (9) Y. Sato, T. Swinburne, S. Ogata and D. Rodney: Mater. Res. Lett., 9(2021), 231–238.
- (10) T. Zhu, J. Li and S. Yip: Phys. Rev. Lett., **93**(2004), 205504 (4 pages).
- (11) M.-S. Ding, J.-P. Du, L. Wan, S. Ogata, L. Tian, E. Ma, W.-Z. Han, J. Li and Z.-W. Shan: Nano Lett., 16 (2016), 4118–4124.
- (12) J.-P. Du, Y.-J. Wang, Y.-C. Lo, L. Wan and S. Ogata: Phys. Rev. B, 94(2016), 104110 (8 pages).
- (13) W. Lin, D. Chen, C. Dang, P. Yu, F. Meng, T. Yang, Y. Zhao, S. Liu, J. Du, G. Yeli, C. T. Liu, Y. Lu, S. Ogata and J.-j. Kai: Acta Mater., **210**(2021), 116843 (11 pages).
- (14) X. Wang, S. Zheng, S. Shinzato, Z. Fang, Y. He, L. Zhong, C. Wang, S. Ogata and S. X. Mao: Nat. Commun., 12(2021), 5237 (9 pages).
- (15) Y.-J. Wang, M. Zhang, L. Liu, S. Ogata and L. H. Dai: Phys. Rev. B, 92(2015), 174118 (7 pages).

- (16) N. Miyazaki, M. Wakeda, Y.-J. Wang and S. Ogata: npj Comput. Mater., 2(2016), 16013 (9 pages).
- (17) X. Xie, Y.-C. Lo, Y. Tong, J. Qiao, G. Wang, S. Ogata, H. Qi, K. A. Dahmen, Y. Gao and P. K. Liaw: J. Mech. Phys. Solids, 124(2019), 634–642.
- (18) T. Niiyama, M. Wakeda, T. Shimokawa and S. Ogata: Phys. Rev. E, **10**(2019), 043002 (10 pages).
- (19) T. Mohri, Y. Chen, M. Kohyama, S. Ogata, A. Saengdeejing, S. K. Bhattacharya, M. Wakeda, S. Shinzato and H. Kimizuka: npj Comput. Mater., 3(2017), 10 (14 pages).
- (20) M. Wakeda, T. Tsuru, M. Kohyama, T. Ozaki, H. Sawada, M. Itakura and S. Ogata: Acta Mater., 131 (2017), 445–456.
- (21) P.-J. Yang, Q.-J. Li, T. Tsuru, S. Ogata, J.-W. Zhang, H.-W. Sheng, Z.-W. Shan, G. Sha, W.-Z. Han, J. Li and E. Ma: Acta Mater., 168 (2019), 331–342.
- (22) S. Shinzato, M. Wakeda and S. Ogata: Int. J. Plast., 122 (2019), 319–337.
- (23) T. Tsuru, M. Wakeda, T. Suzudo, M. Itakura and S. Ogata: J. Appl. Phys., **127** (2020), 0251010 (10 pages).
- (24) Y.-J. Wang, A. Ishii and S. Ogata: Phys. Rev. B, 84(2011), 224102 (7 pages).
- (25) Y.-J. Wang, A. Ishii and S. Ogata: Acta Mater., 61(2013), 3866–3871.
- (26) A. Ishii, S. Ogata, H. Kimizuka and J. Li: Phys. Rev. B, 85 (2012), 064303 (7 pages).
- (27) Y. Sato, S. Shinzato, T. Ohmura and S. Ogata: Int. J. Plast., 121 (2019), 280–292.



尾方成信