



入門講座

材料の変形と破壊の熱力学

Thermodynamics of Deformation and Fracture of Materials

加藤雅治

Masaharu Kato

尾中 晋

Susumu Onaka

東京工業大学 大学院総合理工学研究科
物質科学創造専攻 教授

同上 助教授

1 緒言

材料に関する熱力学は反応の進行や相の安定性についての議論に使われることが多いが、ここでは変形と破壊の熱力学についての著者らの理解をまとめようと思う。この際には、第二相として文字通りの相(phase)だけではなく、ボイドやクラックまでの格子欠陥まで含めること、そして外的因子として圧力のみならず非静水圧型の外部応力まで考えることが必要になる。しかし、そのためには、材料の変形や力学的性質に対する熱力学的な考え方について言及することが必要である。また、そうすることによって、熱力学がphysical metallurgyのみならず、mechanical metallurgyにも適用できることもわかってくる。これを知れば、熱力学が本当に懐の広い学問であることが再認識できるし、「機械的性質の理解にも熱力学が関係しているのだ」と分かれば、なんとなく安心もできると思う。

2 熱力学の基礎知識

簡単にするため準静的変化を考え、ある熱力学的な量 A の微小変化を dA で表し、 A の状態Iから状態IIへの変化(必ずしも微小ではない)を ΔA で表す。熱力学的量の微小変化と言っても、厳密には状態量とそうでない量の変化を区別する必要があるが、ここではそれを考えないで置く。従って、

$$\Delta A = A_{II} - A_I = \int_I^{II} dA \quad \dots\dots\dots (1)$$

である。熱力学の第一、第二法則は次のように表される。

$$dU = dQ + dW \quad (\text{第一法則}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$dQ \leq T dS \quad (\text{第二法則、等号は可逆変化}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 dU は物体の内部エネルギー変化、 dQ と dW はそれぞれ外界から物体に与えられる熱と仕事、 T は温度、 dS は

エントロピー変化である。教科書によっては、系が外界になす仕事を dW とし、第一法則を $dU = dQ - dW$ と書くものもある。しかし、これによって以下の内容が変化するわけではない。 dW が圧力による力学的仕事のときには、 $dW = -p dV$ (p : 外部静水圧、 dV : 物体の体積変化)の形になるが、外力による物体(体積 V)の変形を記述するときには物体表面 S に働く面力 $\mathbf{X} = (X_1, X_2, X_3)$ と表面での変位 $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3)$ の内積として表した以下の一般形の方が有用である¹⁾。

$$dW = \int_S \mathbf{X} \cdot d\mathbf{u} \, dS = \int_S \left(\sum_i X_i du_i \right) dS \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、積分は表面全体にわたる。(4)は物体中の応力 σ_{ij} と全ひずみ ϵ_{ij} を用いて次のようにも表せる。

$$dW = \int_V \left(\sum_{i,j} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} \right) dx \quad \dots\dots\dots (5)$$

以下では簡単にするため、多くの場合において外力、変位、応力、ひずみを全てスカラー量のように記述し、(5)式を次のように略記する。

$$dW = V \sigma d\epsilon \quad \dots\dots\dots (6)$$

このように定義した仕事を用いて、エンタルピー H 、ヘルムホルツエネルギー F 、ギブスエネルギー G を書き下し、第一法則、第二法則を使うと次のような諸式、不等式が得られる。

$$H \equiv U - V \sigma \epsilon \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$dH = dU - V \sigma d\epsilon - V \epsilon d\sigma = dQ - V \epsilon d\sigma \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$F \equiv U - TS \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$dF = dU - T dS - S dT \leq dU - dQ - S dT$$

$$= dW - S dT = V \sigma d\epsilon - S dT \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$G \equiv F - V \sigma \epsilon$$

$$(\text{通常は } G \equiv F + pV = H - TS \text{ と定義される}) \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$dG = dF - V \sigma d\epsilon - V \epsilon d\sigma \leq -V \sigma d\epsilon - S dT \quad \dots\dots\dots (12)$$

これらより、以下のことが言える。

(結論 1) 一定応力(一定外力でも良い) $d\sigma=0$ の条件では(8)式より $dH=dQ$ 、すなわち、物体に出入りした熱量は物体のエントロピー(変化)に等しい。第二法則が使われていないので、この結論は可逆、不可逆いずれの変化でも成り立つ。

(結論 2) 等温 ($dT=0$) 可逆変化では(10)式より $dF=dW$ 、すなわち、物体になされた仕事は物体のヘルムホルツエネルギー(変化)として物体に蓄えられる。

(結論 3) 一定温度、一定ひずみ(一定変位でも良い)の条件下では(10)式より $dF \leq 0$ 、すなわち、ヘルムホルツエネルギーが減少する方向へと自発変化が起こる。

(結論 4) 一定温度、一定応力(一定外力でも良い)の条件下では(12)式より $dG \leq 0$ 、すなわち、ギブスエネルギーが減少する方向へと自発変化が起こる。

さらに(12)式より一定温度、一定応力下では $dG=dF-V\sigma d\epsilon$ が成り立つ。右辺第二項は外力のした仕事の逆符号のもので、これを外力のポテンシャルエネルギー(位置エネルギー)変化 dP と呼ぶ。すなわち、

$dG=dF-V\sigma d\epsilon=dF+dP$ (13)
したがって、次のことも言える。

(結論 5) 一定温度、一定応力(一定外力でも良い)の条件下では、物体のギブスエネルギー変化はヘルムホルツエネルギー変化に外力のポテンシャルエネルギー変化を加えたものに等しい。第2法則が使われていないので、この結論は可逆、不可逆いずれの変化でも成り立つ。

本稿では、以下、一定温度での変化を扱う。

3

格子欠陥と変形の熱力学

3.1 格子欠陥の熱力学

格子欠陥が導入されると、物体(結晶)のエネルギーが変化するといわれる。この“エネルギー”とは一体何をさすのであろうか？ 格子欠陥を導入するためには、外界から仕事を与えなければならない。この仕事がかもし一定温度・可逆的に与えられるならば、(結論 2)よりそれは、ヘルムホルツエネルギー(変化)として物体に蓄えられる。すなわち、格子欠陥のエネルギーとは、このような条件下で考える限りは、物体のヘルムホルツエネルギー(変化)に他ならない²⁾。

それでは、もし仕事がか不可逆的に与えられるならどうなのであろうか？ のちに述べる塑性変形と同様に、不可逆仕事は物体に蓄積されずに熱として散逸する。ヘルムホルツ

ツエネルギー(変化)として蓄積されるのは仕事の可逆成分のみである。したがって、格子欠陥を導入する仕事としては可逆仕事のみを考えればよい。良く知られているように、点欠陥、転位、粒界、表面・界面、介在物などの欠陥のエネルギーは、一定温度でこれらの欠陥の導入を考える限り、全てこのヘルムホルツエネルギー(変化)として勘定すべきものである。これらが導入されることによって弾性エネルギーが生じたとしたら、それらもまた物体にはヘルムホルツエネルギー(変化)として蓄えられることになる。

3.2 点欠陥の平衡濃度

点欠陥の熱力学では、いままでのものとは独立した「配列のエントロピー」という熱力学的因子が重要であることは周知の通りである。この配列のエントロピーを考慮して結晶中の点欠陥の平衡濃度を点欠陥の濃度変化に伴うヘルムホルツエネルギーの変化から導出する方法を、スターリングの公式

$$\ln X! = X \ln X - X, \quad (X \gg 1) \quad \text{..... (14)}$$

とともに記憶されている読者も多いと思う。しかしここでは、それとは異なる文献の 3) に記されている解析方法を紹介しよう。この文献については文献の 4) によりその存在を知った。

まず、原子数 N 個の結晶に n 個の点欠陥が含まれているとし、点欠陥一個当たりの形成自由エネルギーを E_v とする。 $N \gg n \gg 1$ は実在の結晶についての自然な仮定である。この場合、 n 個の点欠陥を含むことによるヘルムホルツエネルギーの変化分 $\Delta F(n)$ は

$$\Delta F(n) = nE_v - TS_m \quad \text{..... (15)}$$

と、配列のエントロピー S_m を使って書くことができる。 S_m は N 、 n そしてボルツマン定数 k を使って

$$S_m = k \ln \left(\frac{(N+n)!}{N!n!} \right) \quad \text{..... (16)}$$

と与えられる。ここまではどの方法も同じである。次いで以下のように考える。すなわち、 n 個(ただし、 n は正の整数)の点欠陥を含むときに平衡状態であるならば、 $\Delta F(n)$ と $n+1$ 個の点欠陥を含む結晶についての値である $\Delta F(n+1)$ のあいだには

$$\Delta F(n+1) - \Delta F(n) = E_v - kT \left\{ \ln \left(\frac{(N+n+1)!}{N!(n+1)!} \right) - \ln \left(\frac{(N+n)!}{N!n!} \right) \right\} = 0 \quad \text{..... (16)}$$

が成立すると考えても良い。よってこの関係より、直ちに

$$E_v = kT \left\{ \ln \left(\frac{(N+n+1)!}{(n+1)!} \right) \right\} \approx kT \{ \ln(N/n) \} \quad \text{..... (17)}$$

が得られ、平衡濃度 $C_v = n/N$ は、教科書の結果と同じく、

$$C_V \approx \exp(-E_V/kT) \quad \dots\dots\dots (18)$$

と求めることができる³⁾。

n を連続する実数とみなした場合、平衡状態が満足すべき必要条件は

$$\partial(\Delta F)/\partial n = 0 \quad \dots\dots\dots (19)$$

である。 n を離散的な正の整数(ただし $n > 1$) とみなした上記の解析の式(16)は、この必要条件と等価な条件と言える。平衡状態は、さらに

$$\partial^2(\Delta F)/\partial n^2 > 0 \quad \dots\dots\dots (20)$$

に相当する条件も満足せねばならないが、これについても

$$\Delta F(n+1) - \Delta F(n) = 0 \quad \text{ならば}$$

$$\Delta F(n-1) > \Delta F(n) = \Delta F(n+1) \quad \text{かつ}$$

$$\Delta F(n) = \Delta F(n+1) < \Delta F(n+2) \quad \dots\dots\dots (21)$$

より成立することを示せる。

3.3 可逆弾性変形と不可逆塑性変形

理想的な準静的弾性変形は熱力学的に可逆過程である。外力のした仕事はそのまま物体に弾性エネルギー(ヘルムホルツエネルギー)として蓄えられる。すなわち、 $dW = dF$ 、 $dW = -dP$ なので、 $dG = dF + dP = 0$ が成り立ち、弾性変形は常にギブスエネルギーを最小にしたまま進行する。したがって、弾性変形中に過剰エントロピーの生成はなく、摩擦熱などの散逸エネルギーはない、このことは、応力-ひずみ曲線がヒステシスを描かないことを意味する。ヒステシスさえ描かなければ、上記のことは弾性変形が線形(フックの法則が成り立つ)であろうが非線形であろうが関係なく成り立つ。

一方、塑性変形や擬弾性変形では必ず応力-ひずみ曲線がヒステシスを持つ。外力のした仕事の大半は散逸エネルギーとして外界に放出されてしまい、物体に(格子欠陥の導入などによって)蓄積される(ヘルムホルツ)エネルギーは僅かである。したがって、これらの変形は、たとえ準静的に行っても熱力学的には不可逆過程である。

3.4 弾・完全塑性体とクリープ変形

とくに、理想的な弾・完全塑性体(加工硬化をしない物体)では物体の弾性状態が変わらない状態で塑性変形が進行し、表面積の変化を無視すれば蓄積エネルギー(ヘルムホルツエネルギー変化)はゼロである。(13)式は可逆、不可逆のいかにかわらず使えるので、この場合 $dF = 0$ になり、 $dG = dP$ となる。 $\sigma > 0$ (引張)で $d\varepsilon > 0$ (伸び)ならば $dP < 0$ となるから、 $dG < 0$ 。すなわち、塑性変形が進行するとギブスエネルギーは減少する。このことは、引張応力下では物体が伸びるような塑性変形が起こることが熱力学的

にも合理的であることを意味している。

このような弾・完全塑性体とみなせる例としてニュートンの粘性体がある。一定応力下で応力に比例する速度で変形が起こるものである。Nabarro-Herring クリープやCoble クリープとして知られている拡散クリープは、ニュートン粘性挙動を示すクリープとして有名である⁵⁾。このクリープの場合は転位の存在を必要としない。さらに、通常のべき乗則クリープはニュートン粘性体ではなく転位の存在を必要とするが、その駆動力も上記のギブスエネルギーの減少であることに変わりはない。

4 変形と破壊を考察する際のギブスエネルギー変化

相変態・析出など第二相生成のエネルギー論を取り扱うときは、まず、第二相発生に伴ういわゆる化学的自由エネルギー変化 $\Delta G_c (< 0)$ を考えなければならない。第二相生成が、一定温度、1気圧下(一定応力下の特別な場合)で起こるならば、(結論4)より化学的自由エネルギー変化としてはギブスエネルギーを用いるべきであり、これが状態図や相安定の議論に用いられる熱力学の基礎となる。母相全体が均一な第二相へと変態するときは、 ΔG_c のみを考えれば良いであろうが、通常は、第二相は母相に囲まれて生成する。この場合は、第二相と母相との界面の存在に由来する界面エネルギー $\Delta E_s (> 0)$ および第二相発生に伴う弾性エネルギー $\Delta E_e (> 0)$ をも考える必要がある⁶⁾。後者は第二相と母相とで格子定数や弾性定数が異なっていることに由来する。もちろん、界面エネルギーも弾性エネルギーも物体のヘルムホルツエネルギー(変化)であり、化学的自由エネルギーと区別して「非化学的(自由)エネルギー」と呼ばれることがある。以上より、母相内に第二相が生成したときの全エネルギー変化(ギブスエネルギー変化) ΔG は次式のように表される。

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta E_e + \Delta E_s = V_0(G_c^0 + E_e^0) + A\Gamma \quad \dots\dots\dots (22)$$

ここで、第3辺の V_0 と A は生成した第二相の体積と表面積、 G_c^0 と E_e^0 はそれぞれ第二相の単位体積あたりの化学的自由エネルギーと弾性エネルギー、 Γ は単位面積当たりの界面エネルギーである。

応力 σ_{ij} 下での相変態や第二相の生成と安定性を考えるときには、(13)式で知ったように、(22)式に外力のポテンシャルエネルギー変化 ΔP の寄与を加えなければならない。実際、このような式を用いて応力誘起マルテンサイト変態の熱力学などが考察できる⁶⁾。一方、純粋に変形や破壊を扱うときには、第二相発生やそれに伴う化学的自由エネルギー変化 ΔG_c は考慮する必要はない。この場合、考慮すべ

き全エネルギー変化(ギブスエネルギー変化) ΔG は、力学的自由エネルギーと呼ばれる弾性エネルギーと外力のポテンシャルエネルギーの総和の変化分、そして変形や破壊に伴う材料の表面エネルギーの変化分より以下のように書くことができる：

$$\Delta G = \Delta E_E + \Delta E_S + \Delta P = V_0 E_E^0 + A\Gamma - V \sum_i \sum_j \sigma_{ij} \epsilon_{ij}^p \quad (23)$$

この式の第3辺の第3項は、外部応力 σ_{ij} 下の体積 V の物体に、変形や破壊によって塑性ひずみ ϵ_{ij}^p が発生した場合の外力ポテンシャルエネルギー変化を示している。

以下では、(23)式がmechanical metallurgyの諸問題にどのように使われるかを見ていこう。

4.1 ボイドの収縮と成長

ここではまず広義の第二相としてのボイド(真空の穴)を考える。図1の(a)から(b)のように、半径 R の球状物体中に半径 r ($r \ll R$)の微小な球状ボイドを作ることを考えよう。物質の量が保存されている限り、この場合は化学的自由エネルギー変化はない。まず、ボイドを含む物体には何の外部応力も加えられていない状況を考える。したがって、問題はヘルムホルツエネルギー変化 ΔF を考えることになる。

ボイドをくり貫くことによって生じるボイド表面の表面積の増加は $4\pi r^2$ である。また、物質の量を保存させるためにはくり貫いた物質を物体表面に張り付ける必要があり、それによる物体の寸法変化量、図1の x の値は $r \ll R$ の条件から $x \approx (r^3/R^2)/3$ 、物体の外表面の面積の増加は $\approx (8/3)\pi(r^3/R)$ と見積もることができる。 $r \ll R$ なので $(8/3)\pi(r^3/R)$ は $4\pi r^2$ に比較してはるかに小さい。よって Γ を単位面積当たりの表面エネルギーと読みかえれば、ボイドを作ったことによるこの物体のヘルムホルツエネルギーの変化分は次式で表される。

$$\Delta F = \Delta E_S = 4\pi r^2 \Gamma > 0 \quad (24)$$

(24)式は、図1(b)のボイドが存在する状態は(a)のボイド

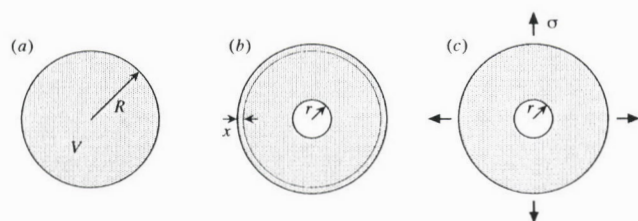


図1 材料中のボイドの収縮と成長を議論するための模式図
(a)ボイドを含まない半径 R の球状物体と
(b)その物体に半径 r ($r \ll R$)の微小球状ボイドが発生した状態。
(c)静水圧型の引張外部応力 $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$ 下において微小なボイドを含む物体。

がない状態に比較して $4\pi r^2 \Gamma$ だけヘルムホルツエネルギーが増加することを示している。よって、(結論3)より、図1(b)の状態は熱力学的に不安定であり、放置しておくと(b)は(a)に戻りボイドは消滅することが分かる。ボイドが消滅する速度を知るためには、ボイド消滅の具体的な機構を熱力学以外の方法によって議論しなければならない。しかし、消滅の機構が拡散である場合、拡散の駆動力を(24)式の過剰なヘルムホルツエネルギー $4\pi r^2 \Gamma$ とみなしてその速度論も考察できることが示されている^{5,7,8)}。

ボイド消滅を妨げるためには、例えば、外部応力を加えてやる必要がある。いま、図1(c)のように静水圧型の引張外部応力 $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$ を考える。すると半径 r の微小な球状ボイドの発生による物体のひずみは $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33} = x/R = (r/R)^3/3$ なので、(a)から(c)のあいだの外力のポテンシャルエネルギーの変化分は、(13)式の一般式より

$$\begin{aligned} \Delta P &= -V \sum_i \sum_j \sigma_{ij} \epsilon_{ij} = -(4\pi R^3/3) \sigma (r/R)^3 \\ &= -(4\pi r^3/3) \sigma = -V_0 \sigma \quad (25) \end{aligned}$$

となる。この式の第5辺において V_0 はボイドの体積を示す。(23)式の ΔG でゼロでないものとしては ΔE_E も考えられるが、 ΔE_E の寄与は ΔP の寄与の $-\sigma/K$ 倍(K :ボイドを含む物体の体積弾性率)程度と見積もられ、通常の外部応力下では無視できるほど小さくなる。したがって、(24)と(25)より、(23)式は次のようになる。

$$\Delta G^\sigma = \Delta F + \Delta P = 4\pi r^2 \Gamma - (4\pi r^3/3) \sigma \quad (26)$$

これと(結論4)より、次のことが分かる。

$$\sigma > 2\Gamma/r \text{ のとき } \partial(\Delta G^\sigma)/\partial r < 0 \quad (\text{ボイドの成長}) \quad (27a)$$

$$\sigma < 2\Gamma/r \text{ のとき } \partial(\Delta G^\sigma)/\partial r > 0 \quad (\text{ボイドの収縮、消滅})$$

$$\dots\dots\dots (27b)$$

$$\sigma = 2\Gamma/r \text{ のとき } \partial(\Delta G^\sigma)/\partial r = 0$$

$$(\text{ボイドは成長も収縮もしない}) \quad (27c)$$

(27a)式は高温破壊で重要となる粒界ボイド成長条件の基礎式であり、(27b)式は焼結理論の基本となる。

次に、外部応力の代わりに、図1(b)のボイドが真空でなく一定量の気体を含む場合を考えてみる。ボイドの半径が r のときの気体の圧力を p とする。圧力 p の符号の決め方は通常の方法に従い、物体を圧するものが正の符号をとるものとする。ここで、球状ボイドの寸法に微小な変動が起こり、半径 r が $r + \delta r$ へと変化した場合を考えてみよう。外部応力は加えられていないので、外力のポテンシャルエネルギー変化 ΔP はゼロである。よって、ボイドを含む物体の安定性を議論する際に考えるべきはヘルムホルツエネルギーであり、ボイド半径の r から $r + \delta r$ への変化に伴うヘルムホルツエネルギーの変化 $\delta(\Delta F^p)$ は

$$\delta(\Delta F^p) = 8\pi r \Gamma \delta r - 4\pi r^2 p \delta r$$

と書ける。上式の第2辺の第2項 $-4\pi r^2 p \delta r$ は、ボイドの寸

法変化に伴う物体の弾性ひずみエネルギー変化とみなせる。この関係式は、上記で考えた外部応力条件 $\sigma=2\Gamma/r$ と同様に

$$p=2\Gamma/r \text{ のとき } \partial(\Delta F^p)/\partial r=0$$

(ボイドは成長も収縮もしない)……………(28)

を意味する。しかし、外部応力下の真空ボイドと内圧を持つ気体ボイドのあいだには、それらの安定性に大きな違いがある。すなわち、ボイド内の気体の量を一定と考えたので、気体を理想気体と考えると気体ボイドについては圧力 p と気体の体積 $4\pi r^3/3$ のあいだに

$$p(4\pi r^3/3)=C \quad (C(>0): \text{一定の値}) \dots\dots\dots(29)$$

なる関係が成立する。これに注意すると、外部応力下の真空ボイドが

$$\sigma=2\Gamma/r \text{ のとき } \partial^2(\Delta G^\sigma)/\partial r^2 < 0 \dots\dots\dots(30)$$

となるのに対し、気体ボイドについては

$$p=2\Gamma/r \text{ のとき } \partial^2(\Delta F^p)/\partial r^2 > 0 \dots\dots\dots(31)$$

という相違があることに気付く。よって、ボイド寸法に微小な揺らぎが起こった場合、 $\sigma=2\Gamma/r$ なる外部応力下の真空ボイドは収縮もしくは成長へと転ずる結果となることにに対し、 $p=2\Gamma/r$ なる圧力の気体を含むボイドは微小な揺らぎが増大することなく安定に存在できることがわかる。

4.2 応力下のせん断転位ループ

図2に示すような x_1-x_2 平面上の半径が L なる転位ループ(ただし、バーガースベクトルは $\mathbf{b}=[b, 0, 0]$)を含む結晶を考え、その結晶には外部せん断応力 $\tau_{13}=\tau_{31}=\tau$ が加えられているとしよう。この応力下の転位ループには、すべり運動によって、外部応力の働きで拡がっていく可能性と外部応力に逆らって収縮する可能性があるが、それは外部応力 τ の値によって決まる。この臨界的な外部応力 τ の値を熱力学に基づくエネルギー考察によって見積もってみよう。

転位ループの存在による結晶のヘルムホルツエネルギー

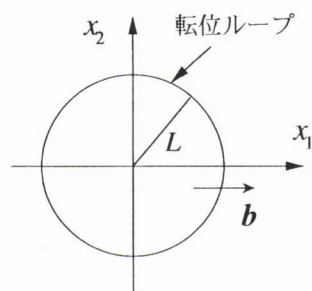


図2 x_1-x_2 平面上の半径が L なるせん断転位ループ
 $\mathbf{b}=[b, 0, 0]$ はこの転位ループのバーガースベクトルである。

の上昇分の中身の大部分は、転位ループによる結晶の弾性変形で蓄積される弾性エネルギーである。この弾性エネルギー E_s の評価は簡単な問題ではないが、近似的には

$$\Delta E_s = 2\pi L \beta \mu b^2 \dots\dots\dots(32)$$

(β : 1/4程度の定数、 μ : 剛性率、 b : バーガースベクトルの大きさ)

とループの長さに比例する量として見積もることができる。このループは長距離応力場を作らないので、定数 β についてはまっすぐな転位における転位の自己エネルギー(単位長さ当たり)を $\alpha \mu b^2$ とする場合の定数 α (1/2から1程度の定数)よりも若干小さめに考える必要があり、上記では1/4程度とした。一方、転位ループを結晶中に導入することによって、結晶はせん断応力の方向に b だけ変位した塑性変形領域がループの面積 πL^2 だけ出現したことになるので、これによる外力のポテンシャルエネルギー変化 ΔP の値は

$$\Delta P = -(\pi L^2 \tau) b \dots\dots\dots(33)$$

と書くことができる。

応力下の転位ループについて(23)式のなかのゼロでない項はこれらの ΔE_s と ΔP だけであり、ループを含む結晶のギブスエネルギーと含まない結晶のそれとの差額 ΔG^d は以下のように書くことができる。

$$\Delta G^d \approx 2\pi L \beta \mu b^2 - (\pi L^2 \tau) b \dots\dots\dots(34)$$

よってこの式と(結論4)より、以下の関係を得る。

$$\tau > \beta \mu b / L \text{ のとき } \partial(\Delta G^d) / \partial L < 0 \quad (\text{ループの拡大}) \dots\dots\dots(35a)$$

$$\tau < \beta \mu b / L \text{ のとき } \partial(\Delta G^d) / \partial L > 0 \quad (\text{ループの収縮、消滅}) \dots\dots\dots(35b)$$

ここで得られた結果は、フランク・リード源を活動させるための臨界応力や分散強化合金における降伏応力(オロワン応力)の見積もりの結果と本質的に類似した表式となっている。これらの応力の見積もりの際には転位の線張力と外力によって転位に働く力(ピーチ・ケーラーの式)が使われることが多いが、これらの力の代わりに対応するエネルギーを考察したのが上記の議論である。

4.3 クラック進展の条件

最後に、よく知られたグリフィスクラックについて(11)式を用いて考えてみよう。図3(a)から(b)への変化のように、物体中に一定応力 σ 下で半径 a の円盤状クラックが発生する場合を考える。まず、このクラックが発生すると表面エネルギーの増加 ΔE_s がある。円盤状クラックの上下の表面に対してこれは次のように表される。

$$\Delta E_s = 2\pi a^2 \Gamma \dots\dots\dots(36)$$

次に、(c)の応力-ひずみ線図に示されているように、ク

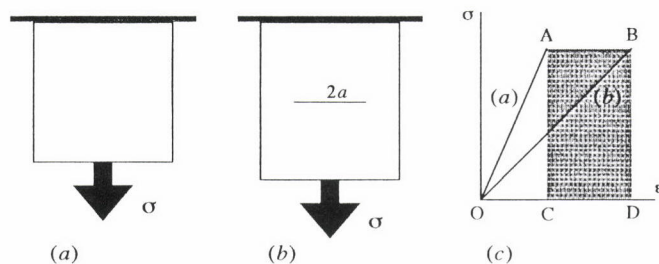


図3 材料中のクラックの進展を議論するための模式図
外部引張応力 σ が作用する(a)クラックを含まない材料と
(b)半径 a の円盤状クラックを含む材料。クラックの有無に
よる材料の応力-ひずみ関係の違いが(c)に示されている。

クラック発生に伴って物体の弾性状態が変化する。具体的には $(\triangle OBD \text{の面積}) - (\triangle OAC \text{の面積})$ に該当するだけの弾性エネルギーの増加がある。マイクロメカニクスを使うと⁹⁾、この弾性エネルギー(ヘルムホルツエネルギー)の増加分 ΔE_E は次のように計算できる。

$$\Delta E_E = 8(1-\nu^2)a^3\sigma^2/3E \quad (37)$$

(ν : ポアソン比、 E : ヤング率)

ここで注意してほしいことは、4.1で考えた外力下の球状ポイドの場合にも、実は弾性エネルギー変化があるが、それは表面エネルギー変化に比べて無視できるほど小さかったことである。一方、ここでのクラックの場合は、(37)式は(36)式に比べて無視できない。なぜなら、ポイドの場合に比べて、クラック周辺にはずっと大きな応力集中部(弾性ひずみ)と、それによる大きな弾性エネルギーが存在するからである。

応力が作用したポイドの場合の外力ポテンシャルの変化分は(25)式のように発生しポイドの体積を用いて表せた。一方、円盤状クラックでは、発生したクラックの体積そのものは無視できるほど小さい。にもかかわらず、クラックが発生すると外力ポテンシャルの変化がある(物体につるした錘はクラックが発生すると下がる)。これも図3(c)を参照して求めることができる。すなわち、外力ポテンシャルの変化分は、図3(c)でハッチを入れた部分の面積(のマイナスの符号)に相当するが、これは先程の $(\triangle OBD \text{の面積}) - (\triangle OAC \text{の面積})$ のちょうど2倍の面積になっている。したがって、

$$\Delta P = -16(1-\nu^2)a^3\sigma^2/3E \quad (38)$$

を得る。(36)から(38)式より、(23)式は、

$$\Delta G = \Delta E_E + \Delta E_S + \Delta P = 2\pi a^2\Gamma - 8(1-\nu^2)a^3\sigma^2/3E \quad (39)$$

となる。これより、クラックが da 成長することによるギブスエネルギー変化は

$$d\Delta G = 4a\{\pi\Gamma - 2(1-\nu^2)a\sigma^2/E\}da \quad (40)$$

と書くことができる。 $d\Delta G/da$ が正ならクラックの成長は起こらず、負なら起こるので、長さ $2a$ のクラックの不安定成長の臨界条件は $d\Delta G/da$ がゼロになる条件として求められる。これから、よく知られたグリフィスの式、

$$\sigma = \sqrt{\pi E\Gamma/2(1-\nu^2)a} \quad (41)$$

が得られる¹⁰⁾。

ところで破壊力学では、しばしばクラックの進展によって「弾性エネルギーが解放される」という言葉を使う。しかし、図3の応力一定条件では、クラックの進展とともに弾性エネルギーは増加する。一方、もし、物体の上下をクランプし、変位一定の条件下でクラックの成長を論じるならば、弾性エネルギーは確かに減少する(解放される)。このときは、外力のポテンシャルエネルギーの変化はゼロになるが、同様な熱力学的な議論によって結果的には(40)式や(41)式と同じ形の式が得られる。

5 結言

材料の変形と破壊における熱力学をあれこれと考えてみた。(23)式が多くの場合で見掛けだけ形を変えて使われていることに改めて気がついた。もっと沢山の例があると思うので、いろいろ考えつかれたら筆者らに御教示願いたい。なお、本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構の新規産業創造型提案公募事業に対する支援によって行われた。記して謝意を表する。

引用文献

- 1) M. Kato and H-r. Pak : Phys. Stat. Sol. (b), 123 (1984), 415.
- 2) 加藤雅治 : 入門転位論, 裳華房, (1999)
- 3) R. A. Johnson : Phys. Rev. B, 50 (1994), 13799.
- 4) 沼倉 宏 : まてりあ, 日本金属学会, 37 (1998), 794.
- 5) S. Onaka and M. Kato : ISIJ Int., 31 (1991), 331.
- 6) M. Kato and H-r. Pak : Phys. Stat. Sol. (b), 130 (1985), 421.
- 7) S. Onaka, M. Kato, S. Soeta and T. Mori : Trans. JIM, 29 (1988), 284.
- 8) S. Onaka, S. Miura and M. Kato : Mech. Mat., 8 (1990), 285.
- 9) 村 登志夫, 森 勉 : マイクロメカニクス, 培風館, (1976)
- 10) 加藤雅治 : 変形と破壊の熱力学, 材料創出の熱力学, 日本金属学会, (1995), 79.

(2000年1月25日受付)