

# 変形と破壊の熱力学

[加藤雅治：「材料創出の熱力学」,日本金属学会セミナー, (1995), pp.79-86.]に  
式のフォローを加えたもの

by T.Koyama

## 1 . 緒言

与えられた束縛条件下での物事の変化過程は、熱力学の観点からは、適切に選んだ自由エネルギー - をなるべく小さくする方向へ向かうパスである。材料の変形や破壊の問題は一般に複雑な不可逆過程であり、一見、熱力学的議論の適用が困難なように思われるかもしれないが、実はこれらに対しても熱力学的な考え方が非常に役立つことが多い。ここでは、熱力学の考え方・方法論が、変形や破壊の問題に対してどのように使われるのかを、いくつかの例を通して考えてみたい。

## 2 . 熱力学の基礎

### 2-1 第一法則および第二法則の適用

準静的変化のみを考え、ある熱力学的量  $A$  の微小変化を  $dA$  で表す。また  $A$  の状態  $I$  から状態  $II$  への変化(必ずしも微小変化ではない)を  $\Delta A$  にて表現する。これより、

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

である。ある物体に着目すると、その物体に対して、熱力学の第一および第二法則は次のように表される。

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

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

$dU$  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量と仕事、 $T$  は絶対温度、および  $dS$  はエントロピ - 変化である。 $dW$  が単純に圧力による力学的仕事のときは、 $dW = -pdV$  ( $p$ : 圧力、 $dV$ : 体積変化)の形になるが、外力による物体の変形を記述する場合には、

$$dW = \sum_i X_i dx_i, \quad (X_i: \text{外力成分、} dx_i: \text{変位成分}) \quad (4)$$

$$= V \sum_i \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}, \quad (\sigma_{ij}: \text{外部応力、} \varepsilon_{ij}: \text{歪、} V: \text{物体の体積}) \quad (5)$$

の形が都合がよい。符号は引張を正、および圧縮を負と定義する。

以下、自由エネルギー - の概念を変形と破壊の問題に適用するための基礎知識を述べる。簡単のため、応力と歪の添字を省略してスカラー量のように記述し、例えば、式(4)(5)を次のように略記する。

$$dW = Xdx, \quad \text{または} \quad dW = V\sigma d\varepsilon \quad (6)$$

### 2-2 ヘルムホルツの自由エネルギー - (定義: $F \equiv U - TS$ )

定義式の微分をとり、式(2)(3)(6)を用いると、

$$dF = dU - TdS - SdT \leq dU - dQ - SdT = dW - SdT = V\sigma d\varepsilon - SdT \quad (7)$$

を得る。したがって、等温変化( $dT = 0$ )では、

$$dF \leq dW = V\sigma d\varepsilon, (= Xdx), \quad (\text{等温変化、等号は可逆変化}) \quad (8)$$

が成り立つ。

### [結論 1]

**等温可逆変化で外界が物体にした仕事は、物体のヘルムホルツの自由エネルギー - 変化に等しい**

一般に仕事  $dW$  は、可逆的な仕事  $\Delta W_R$  と、不可逆的な仕事  $\Delta W_I$  に分離できる ( $\Delta W = \Delta W_R + \Delta W_I$ )。  $\Delta W_R$  としては、物体を弾性的に変形させる力学的仕事や、結晶に格子欠陥を導入する仕事などがある。例えば一定温度下において、粒界、界面、積層欠陥、転位、点欠陥などの格子欠陥が物体(結晶)に導入されると、物体(結晶)のヘルムホルツの自由エネルギー - が増加するので、これらはしばしば単に格子欠陥の自由エネルギー - と呼ばれる。この  $\Delta W_R$  については式(8)の等号が成り立つ。一方、不可逆的な仕事  $\Delta W_I$  は、物体のヘルムホルツの自由エネルギー - 変化には寄与せず、熱(エントロピー - 生成)として散逸する。

一定温度および一定変位 ( $dx = 0$  または  $d\varepsilon = 0$ ) における物体の変化では、式(8)は次のようになる。

$$dF \leq 0, \quad (\text{等温・等変位変化}) \quad (9)$$

### [結論 2]

**一定温度・一定変位での物体の状態の自発的な変化は物体のヘルムホルツの自由エネルギー - が小さくなる方向に起こる**

これより熱力学的な安定状態(平衡状態)は、ヘルムホルツの自由エネルギー - が最小となるときであることがわかる。

## 2-3 ギブスの自由エネルギー - (定義: $G = F - V\sigma\varepsilon$ )

定義式の微分は、

$$dG = dF - V\sigma d\varepsilon - Vd\sigma\varepsilon \quad (10)$$

となり、特に一定応力 ( $d\sigma = 0$ ) では次のようになる。

$$dG = dF - V\sigma d\varepsilon = dF + dP, \quad (\text{一定応(外)力}) \quad (11)$$

$dP (= -V\sigma d\varepsilon)$  は外力のポテンシャルエネルギー - (位置エネルギー - )の変化と呼ばれ、外力のなした力学的仕事  $dW$  にマイナスをつけた量に等しい。したがって、

### [結論 3]

**一定外力での物体のギブスの自由エネルギー - 変化は、ヘルムホルツの自由エネルギー - 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。**

式(11)には等温変化という条件も、熱力学の第二法則も含まれていない。すなわち、[結論

3]は可逆・不可逆いずれの変化の場合にも使用できる。また、式(7),(10)より次式を得る。

$$dG \leq V\sigma d\varepsilon - SdT - V\sigma d\varepsilon - V\varepsilon d\sigma = -SdT - V\varepsilon d\sigma \quad (12)$$

#### [結論 4]

一定温度・一定外力での物体の状態の自発的な変化は物体のギブスの自由エネルギー - が小さくなる方向に起こる。

熱力学的な安定状態(平衡状態)は、ギブスの自由エネルギー - が最小となるときである。

以下では特に断らない限り、一定温度下での変化を取り扱う。

### 3 . 弾性変形 (可逆変形過程) と塑性変形 (不可逆変形過程)

物体の弾性変形を考え、弾性歪  $\varepsilon_e$  の引張りで、外力の仕事が  $\Delta W = VE\varepsilon_e^2/2$ , ( $E$ :ヤング率)となる場合を考えよう。もし  $\Delta W$  が全て可逆仕事ならば、式(8)の等号が成立するので、[結論 1]より、この可逆仕事は、物体内にヘルムホルツの自由エネルギー - (弾性エネルギー -)として蓄積されているはずである。これを仮定した上で、今 一定温度 一定外部応力  $\sigma_e$  の下で  $\varepsilon_e$  だけ伸びて平衡(釣合い)状態にある物体を、さらに仮想的に任意の微小量  $d\varepsilon_e$  だけ変形する。  $dF = dW = VE\varepsilon_e d\varepsilon_e$  であるから、ギブスの自由エネルギー - 変化は、式(10)より、

$$dG = dF + dP = dF - V\sigma_e d\varepsilon_e = VE\varepsilon_e d\varepsilon_e - V\sigma_e d\varepsilon_e = V(E\varepsilon_e - \sigma_e)d\varepsilon_e \quad (13)$$

となる。もともとは釣合いの状態( $G$ :最小)にあったのであるから、そこからのいかなる微小エネルギー - 変化  $dG$  も正のはずである。すなわち平衡状態では、

$$dG > 0, \quad (\text{平衡状態}) \quad (14)$$

が成り立たなければならない。このためには、式(13)より、  $d\varepsilon_e > 0$  ならば  $E\varepsilon_e - \sigma_e > 0$ 、  $d\varepsilon_e < 0$  ならば  $E\varepsilon_e - \sigma_e < 0$ 、となっていなくてはならず、結局、  $d\varepsilon_e = 0$  のとき  $E\varepsilon_e - \sigma_e = 0$ 、すなわちフックの法則が成立することになる。重要な点は、可逆変化を仮定したからこそ、フックの法則が導かれた点である。すなわち理想的な弾性変形は、常にギブスの自由エネルギー - の最小条件を満たすので、熱力学的には可逆変化である。弾性変形が可逆変形であることは、応力-歪曲線を見ても理解できる。歪の増減に対して応力のとる経路は可逆的で、ヒステリシスを描かない。したがって、散逸エネルギー - はゼロである。

次に、弾性変形後、一定の引張応力  $\sigma_y$ , ( $> 0$ ) で塑性変形を起こす弾・完全塑性体を考えよう。塑性変形によってこの物体の形状は変化するが、塑性変形中に弾性エネルギー - は変わらないので、弾性エネルギー - としての物体のヘルムホルツの自由エネルギー -  $\Delta F = (1/2)V\sigma_y\varepsilon_e$  には何の変化もない。さらに、表面積の変化などに起因する  $\Delta W_R$  項を無視すれば、塑性歪  $\varepsilon_p$  を生じさせるために外力のなした塑性仕事  $\Delta W_p = \int V\sigma_y d\varepsilon_p = V\sigma_y\varepsilon_p$  のうち、物体にヘルムホルツの自由エネルギー - として蓄えられるエネルギー - は何も無い。したがって、  $\Delta W_p$  は不可逆仕事  $\Delta W_I$  であり、全て熱エネルギー - (摩擦による散逸エネルギー -)に変化することになる。すなわち、塑性変形では、  $\Delta W_p > 0$  であるが  $\Delta F = 0$  となり、式(8)の不等号が成立する。したがって、塑性変形は(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。このときでも、式(11)は使用でき(塑性変形は一定応力下で起こっているの

で)、伸び変形  $d\varepsilon_p, (> 0)$  が起これば、

$$dG = dF + dP = -V\sigma_y d\varepsilon_p < 0 \quad (15)$$

が常に成り立つので、物体は式(14)の平衡状態( $dG > 0$ )を見つけることができず、未来永劫伸び続けることになる。

弾・完全塑性体と同様に一定応力で伸びが進行するものに粘性体がある。特に応力  $\sigma$  と伸び速度  $d\varepsilon/dt, (t:時間)$  との間に、

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (16)$$

の関係がある粘性体をニュートン粘性体と呼ぶ。  $\eta$  は粘性係数で、この粘性体はダッシュポット力学モデルで表される。この場合も、粘性体の不可逆伸び変形中にヘルムホルツの自由エネルギー - 変化はなく、式(16)と同様にギブスの自由エネルギー - 変化は、外力のポテンシャルエネルギー - 変化のみに依存し、外力が作用している限り、粘性体は永遠に伸び続ける。

#### 4 . 脆性破壊のクライテリオン(グリフィスクラック)

次式で表される半径  $a$  の円板状のクラックが、応力  $\sigma$  一定下で成長し、破壊に至る条件を考えよう。

$$\frac{x_1^2 + x_2^2}{a^2} + \frac{x_3^2}{c^2} = 1, \quad \left( \frac{c}{a} \ll 1 \right) \quad (17)$$

Eshelby の楕円体介在物の弾性理論などを用いれば、応力  $\sigma$  一定下で半径  $a$  のクラックが発生したことにより生じる、物体の弾性エネルギー - の増加分(すなわち、ヘルムホルツの自由エネルギー - の変化分)  $\Delta E_{el}$  を、次のように計算することができる。

$$\Delta E_{el} = \frac{8(1-\nu^2)a^3\sigma^2}{3E}, \quad (\nu:ポアソン比, E:ヤング率) \quad (18)$$

ヘルムホルツの自由エネルギー - に対するもう一つの寄与は、クラックが発生したことによる表面エネルギー - の増加分  $\Delta\Gamma$  で、円板状クラックの上下の表面に対して次式のように表される。

$$\Delta\Gamma = 2\pi a^2\gamma, \quad (\gamma: 単位面積当たりの表面エネルギー -) \quad (19)$$

クラックがさらに  $da$  だけ成長すると、ヘルムホルツの自由エネルギー - 変化は、

$$dF = dE_{el} + d\Gamma = \frac{8(1-\nu^2)a^2\sigma^2}{E} da + 4\pi a\gamma da \quad (20)$$

となる。外力のポテンシャルエネルギー - の変化分  $dP, (< 0)$  は、弾性エネルギー - の増加分  $dE_{el}$  のちょうど 2 倍になっている (符号に注意) ので、ギブスの自由エネルギー - の変化  $dG$  は、

$$\begin{aligned}
dG &= dF + dP = dF - 2dE_{el} = dE_{el} + d\Gamma - 2dE_{el} = d\Gamma - dE_{el} \\
&= 4\pi\gamma da - \frac{8(1-\nu^2)a^2\sigma^2}{E} da = 4a \left\{ \pi\gamma - \frac{2(1-\nu^2)a\sigma^2}{E} \right\} da
\end{aligned} \tag{21}$$

にて与えられる。 $dG/da$  が正ならばクラックは成長せず、負ならば成長するので、長さ  $2a$  のクラックの不安定成長の臨界条件は、 $dG/da$  がゼロになる条件として求まる。これから、よく知られたグリフィスの式(22)が得られる。

$$\begin{aligned}
\frac{dG}{da} &= 4a \left\{ \pi\gamma - \frac{2(1-\nu^2)a\sigma^2}{E} \right\} = 0 \\
\pi\gamma - \frac{2(1-\nu^2)a\sigma^2}{E} &= 0, \quad \therefore \sigma = \sqrt{\frac{\pi E \gamma}{2(1-\nu^2)a}}
\end{aligned} \tag{22}$$

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」という言葉が使われる。しかし応力一定条件下では、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て、変位一定条件下でのクラック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 - の変化はゼロで、熱力学的な議論はヘルムホルツの自由エネルギー - を使って行うことになるが、結果的には式(21)や(22)と同じ形の式が得られる。

## 5 . 外力下での転位の運動

外力を加えると転位は動く。転位に働く力はピ - チ - ケ - ラ - の式で求めることができるが、ここでは簡単に、単位長さの転位に働く力を  $\tau b$  ( $\tau$ :外部せん断応力、 $b$ :バ - ガ - スベクトルの大きさ)と表す。

今ある  $x$ - $y$  すべり面を考える。外力ゼロのとき  $x$  軸上 ( $y=0$ ) で  $x_1 \leq x \leq x_2$  の長さ  $l (= x_2 - x_1)$  の区間にあった直線状の転位が、外力(せん断応力) $\tau$  の下で動き、 $y = f(x)$  の形になったとしよう。単位長さの転位の自己エネルギー - は、

$$E_0 = \frac{1}{2} \mu b^2, \quad (\mu:剛性率) \tag{23}$$

にて与えられる。式(23)に転位長の増加分を掛けたものが、転位の自己エネルギー - の増加分  $\Delta E_S$  で、転位の存在による結晶体のヘルムホルツの自由エネルギー - の増加分  $\Delta F$  に等しい。

$y = f(x)$  で表される曲線の長さは  $\int \left\{ 1 + \left( \frac{df(x)}{dx} \right)^2 \right\}^{1/2} dx$  であるので、

$$\Delta F = \Delta E_S = E_0 \int \left[ \left\{ 1 + \left( \frac{df(x)}{dx} \right)^2 \right\}^{1/2} - 1 \right] dx \tag{24}$$

となる。ただし、積分は  $x_1 \leq x \leq x_2$  の区間で行う。

単位長さの転位を  $y$  だけ動かすために外力のなした仕事が  $\tau by$  であるから、長さ  $l$  の転位

では、

$$\Delta P = -\Delta W = -\int \tau b y dx = -\tau b \int f(x) dx \quad (25)$$

となる。したがって、応力  $\tau$  の下で長さ  $l$  の転位が  $y = 0$  から  $y = f(x)$  まで動いたときのギブスの自由エネルギー - の変化分  $\Delta G$  は、式(11)(24)(25)より、

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta F + \Delta P \\ &= E_0 \int \left[ \left\{ 1 + \left( \frac{df(x)}{dx} \right)^2 \right\}^{1/2} - 1 \right] dx - \tau b \int f(x) dx \\ &= \int \left[ E_0 \left\{ 1 + \left( \frac{df(x)}{dx} \right)^2 \right\}^{1/2} - E_0 - \tau b f(x) \right] dx = \int \left[ E_0 \{1 + (y')^2\}^{1/2} - E_0 - \tau b y \right] dx \end{aligned} \quad (26)$$

と導かれる。ただし、 $y = f(x)$ ,  $y' = df(x)/dx$  とした。

ここで、 $y = f(x)$  の転位が安定に存在する熱力学的な条件を考えよう。このとき、ギブスの自由エネルギー -  $\Delta G$  は最小値をとっていないなければならない。式(26)の被積分関数を  $g(y, y')$ 、すなわち

$$g(y, y') = E_0 \{1 + (y')^2\}^{1/2} - E_0 - \tau b y \quad (27)$$

と置くと、 $\Delta G$  が極値をとる必要条件是、数学的に次のオイラ - の方程式で与えられる。

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{\partial g}{\partial y'} \right) - \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right) = 0 \quad (28)$$

式(27)(28)より  $y'' = d^2 f(x)/dx^2$  と置いて次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial g}{\partial y'} \right) - \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right) &= \frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{2} E_0 \{1 + (y')^2\}^{-1/2} (2y') \right] - (-\tau b) \\ &= E_0 \frac{d}{dx} \left[ y' \{1 + (y')^2\}^{-1/2} \right] + \tau b \\ &= E_0 \left[ y'' \{1 + (y')^2\}^{-1/2} + y' \left( -\frac{1}{2} \right) \{1 + (y')^2\}^{-3/2} (2y') y'' \right] + \tau b \\ &= E_0 \left[ y'' \{1 + (y')^2\}^{-1/2} - (y')^2 y'' \{1 + (y')^2\}^{-3/2} \right] + \tau b \\ &= E_0 y'' \{1 + (y')^2\}^{-3/2} \left[ \{1 + (y')^2\} - (y')^2 \right] + \tau b \\ &= E_0 \frac{y''}{\{1 + (y')^2\}^{3/2}} + \tau b = 0 \end{aligned} \quad (29)$$

ここで、第1項の  $E_0$  の係数は、曲線  $y = f(x)$  の曲率と定義される量で、その絶対値は曲率

半径  $R$  の逆数である。すなわち、第 1 項は転位の存在自身による、曲がった転位をまっすぐに戻そうとする力を表し、第 2 項は外力が転位に作用する力を表す。したがって、式(29)は、転位に働く力の釣合いの式である。また第 1 項は転位があたかも線張力  $E_0$  を持つ紐であるかのように考えれば、直感的に理解できる項であるので、そのように転位を取り扱う方法を、転位の紐モデルもしくは転位の線張力近似とすることがある。式(29)は  $R$  および式(23)を用いて次のように表すことができる。

$$R = \frac{E_0}{\tau b} = \frac{1}{2} \mu b^2 \frac{1}{\tau b} = \frac{\mu b}{2\tau}, \text{ または, } \tau = \frac{E_0}{Rb} = \frac{\mu b}{2R} \quad (30)$$

式(30)より、転位の形  $y = f(x)$  は、せん断応力  $\tau$  で決まる円弧となることがわかる。

もし長さ  $l$  の転位の両端が、他の転位や第 2 相の粒子などでピンングされて動けないとしたら、 $R$  の取り得る最小値は  $R_{\min} = l/2$  となる。これと式(30)より、

$$\tau_{\max} = \frac{\mu b}{2R_{\min}} = \frac{\mu b}{l} \quad (31)$$

を得る。応力が  $\tau_{\max}$  以上になると、円弧形の転位は安定には存在できないことになり、転位は長距離移動を起こし、この結晶は巨視的に塑性変形を開始する。この考え方は、転位源(フランク・リ - ド源)の活動応力や強化機構(オロワン機構)の理解のための基礎となっている。

外力の他に内部応力場からも力を受けている転位の運動を考えると、上での議論を繰り返すことができる。 $x$ - $y$  すべり面上での内部せん断応力を  $\tau_i(x, y)$  とする、外部応力と逆向きの内部応力が転位の運動に対する障害となるので、この符号も考慮して、式(29)の力の釣合いの式は、

$$E_0 \frac{y''}{\{1+(y')^2\}^{3/2}} + \tau b - \tau_i b = 0 \quad (31)$$

と表せる。この式を使ってパイエルス応力下での転位の運動を議論して、bcc 金属の降伏応力の温度依存性が説明されたり、スピノ - ダル合金の強化機構が説明されたりしている。このときは、オイラ - の方程式から得られる式(29)や(32)は、実は熱力学的には安定な解(極小値)のみならず、不安定な解(極大値)も与えることが利用されている。このように、熱力学まで立ち戻れば、転位の運動や強化機構の物理学が非常によく見えてくる。

## 6 . 高温変形と破壊の素過程

最後に、拡散が関与する高温での変形と破壊の素過程の理解に熱力学を適用してみよう。ただし、この場合は、時間に依存する変形を考えるので、(熱力学)+(速度論)の適用となる。さて今、自由エネルギー - 変化  $dG$  に起因して、 $dN$  個の原子が  $dt$  時間に距離  $l$  だけ拡散移動を起こしたとする。このとき、原子 1 個あたりに働く熱力学的な力  $f$  は、

$$f \cong -\frac{1}{l} \left( \frac{dG}{dN} \right) \quad (33)$$



と見積もることができる。(もちろん、正しくは  $f = -\frac{d}{dl}\left(\frac{dG}{dN}\right)$  のような式になるが、一般に正しい  $f$  を求めることは簡単ではないので、ここでは式(33)のように近似する)  
 アインシュタインの式より、原子の平均移動速度  $v$  は、

$$v = \frac{fD}{k_B T} \quad (34)$$

となる。 $D$  は拡散係数、 $k_B$  はボルツマン定数、および  $T$  は絶対温度である。もし、この拡散の原子移動が、拡散断面積  $\alpha$  内で起こっていると仮定すると、原子 1 個の体積  $\Omega$  として、

$$\Omega dN = v\alpha dt \quad (35)$$

が成り立つ。したがって、式(33)~(35)より、次の基礎式を得る。

$$\Omega \frac{dN}{dt} = v\alpha = \frac{\alpha f D}{k_B T} = -\frac{D}{k_B T} \frac{\alpha}{l} \left(\frac{dG}{dN}\right) \quad (36)$$

以下、具体的な問題を 2 つ見ていこう。

### 6-1 拡散クリープ

簡単のために、粒径  $L$  の立方体結晶粒を考える。上下の粒界面に引張応力  $\sigma$  が作用し、側面から上下の面へと原子が粒内拡散(Nabarro-Herring(NH)クリープ)、または粒界拡散(Coble クリープ)することによって、結晶粒が縦方向に伸びるとする。今、 $dt$  時間内に  $dN$  個の原子がこのような移動を起こしたとし、それによって生じる引張歪を  $d\varepsilon$  とすると、

$$dN = \frac{L^2}{\Omega} dL = \frac{L^3}{\Omega} d\varepsilon \quad (37)$$

が成立する。この拡散による変形は塑性変形であるから、式(15)で見たように、ギブスの自由エネルギー - 変化は外力のポテンシャルエネルギー - 変化に他ならない。したがって上式より、

$$dG = -L^3 \sigma d\varepsilon = -\sigma \Omega dN \quad (38)$$

となる。平均の拡散距離としては、やや強引ではあるが、どちらのクリープに対しても

$$l \cong \frac{L}{2} \quad (39)$$

と見積もる。式(37)~(39)を基礎式(36)に代入することにより、拡散クリープの式が容易に求まる。

(1) NH クリープ :  $\alpha \cong 2L^2$ ,  $D = D_v$  (粒内の体拡散係数)

$$\Omega \frac{dN}{dt} = -\frac{D}{k_B T} \frac{\alpha}{l} \left( \frac{dG}{dN} \right) = -\frac{D_V}{k_B T} \frac{2L^2}{\frac{L}{2}} (-\sigma\Omega) = \frac{4D_V L \sigma \Omega}{k_B T}$$

$$\Omega \frac{dN}{dt} = \Omega \frac{L^3}{\Omega} \frac{d\varepsilon}{dt} = L^3 \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (40)$$

$$\therefore L^3 \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{4D_V L \sigma \Omega}{k_B T}, \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{4D_V \Omega}{k_B T L^2} \sigma$$

(2) Coble クリ - プ: 粒界拡散層の厚さを  $w_b$  として、 $\alpha \cong 8(w_b/2)L$ ,  $D = D_b$  (粒界拡散係数)

$$\Omega \frac{dN}{dt} = -\frac{D}{k_B T} \frac{\alpha}{l} \left( \frac{dG}{dN} \right) = -\frac{D_b}{k_B T} \frac{8w_b L}{2\frac{L}{2}} (-\sigma\Omega) = \frac{8D_b w_b \Omega}{k_B T} \sigma$$

$$\Omega \frac{dN}{dt} = \Omega \frac{L^3}{\Omega} \frac{d\varepsilon}{dt} = L^3 \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (41)$$

$$\therefore L^3 \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{8D_b w_b \Omega}{k_B T} \sigma, \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{8D_b w_b \Omega}{k_B T L^3} \sigma$$

たとえば、式(40)を式(16)と比較すると、

$$\eta = \frac{k_B T L^2}{4D_V \Omega} \quad (42)$$

を得る。これが拡散クリ - プを粘性クリ - プとも言う所以である。温度が上昇すると、拡散係数  $D$  は急激に増大するので、粘性係数  $\eta$  は急激に減少する。

## 6-2 粒界拡散律速のポイド成長

高温破壊の多くは粒界破壊であり、粒界ポイドの成長・合体に起因する。垂直な引張応力  $\sigma$  が作用している粒界上に半径  $r$  (体積  $V$ ) の球形ポイドが、間隔  $2\lambda$  で存在しているとしよう。表面拡散は粒界拡散に比べて十分速く、ポイドは常に球形を保っているものとする。粒界を原子の無限の sink と考え、 $dt$  時間にポイド 1 個当たり  $dN$  個の原子がポイド表面から粒界へと粒界拡散で流れ出し、ポイドの半径が  $dr$  増加したとき、

$$dV = \Omega dN = 4\pi r^2 dr \quad (43)$$

が成り立つ。この場合は、ギブスの自由エネルギー - 変化  $dG$  として、外力のポテンシャルエネルギー - 変化に加えて、ポイドの表面エネルギー - 変化(物体のヘルムホルツの自由エネルギー - 変化)も考えなければならない。すなわち、単位面積当たりの表面エネルギー - を  $\gamma$  とすると、

$$dG = 8\pi r \gamma dr - 4\pi r^2 \sigma dr = -4\pi r^2 \left( \sigma - \frac{2\gamma}{r} \right) dr \quad (44)$$

となる。原子の平均拡散距離を粗く  $l \cong (\lambda - r)/2$ 、拡散断面積を  $\alpha \cong 2\pi r w_b$  と見積もると、

基礎式(36)より次式を得る。

$$\begin{aligned}
 \frac{dV}{dt} &= \Omega \frac{dN}{dt} = -\frac{D_b}{k_B T} \frac{\alpha}{l} \left( \frac{dG}{dN} \right) \\
 &= -\frac{D_b}{k_B T} \frac{\alpha}{l} \left\{ -4\pi r^2 \left( \sigma - \frac{2\gamma}{r} \right) \frac{dr}{dN} \right\} = \frac{D_b}{k_B T} \frac{\alpha}{l} \left\{ 4\pi r^2 \left( \sigma - \frac{2\gamma}{r} \right) \frac{\Omega}{4\pi r^2} \right\} \\
 &= \frac{D_b \Omega}{k_B T} \frac{\alpha}{l} \left( \sigma - \frac{2\gamma}{r} \right) = \frac{D_b \Omega}{k_B T} \frac{2\pi r w_b}{(\lambda - r)} \left( \sigma - \frac{2\gamma}{r} \right) \\
 &= \frac{4\pi D_b w_b \Omega}{k_B T} \left( \frac{r}{\lambda - r} \right) \left( \sigma - \frac{2\gamma}{r} \right)
 \end{aligned} \tag{45}$$

この式でわかるように、引張応力  $\sigma$  が  $2\gamma/r$  以上でなければ、ポイド成長 ( $dV/dt > 0$ ) は起こらない。もし応力がそれ以下であれば、ポイドは収縮する ( $dV/dt < 0$ )。これは焼結現象に対応する。ここでは簡単のために、 $l$  や  $\alpha$  をかなり粗く見積もったが、より詳しい見積もりによる式(45)の正確化も行われている。以上、本章では、熱力学と速度論より導いた基礎式(36)を用いた、拡散律速の変形・破壊の速度式の導出例を示した。この他にも、転位の上昇運動、粒界すべり、析出粒子のオストワルド成長などの速度式の導出にも、式(36)は適用されている。おそらく他にも多くの例題があるであろう。

## 7. 結言

いくつかの実例を挙げて、熱力学が変形と破壊の問題にどのように適用されているかを示した。特に複雑な変形や破壊の問題は、熱力学を効果的に適用することによって、その本質が理解しやすくなると思われる。さらに、いわゆる化学的自由エネルギー - の変化も関与する現象にも適用すれば、外力下での相平衡や相転移の問題なども議論することが出来る。熱力学的な考え方は、単に物理学や化学に対してのみならず、「変形と破壊」という一見無縁そうな現象に対しても非常に有用であることを再認識していただけたとすれば幸いである。