粉体構造制御(1) ——メカノケミカル作用の検討——

岡本 廣 祐*

On the Mechanical Description of Mechanochemical Activation

by

Hirosuke OKAMOTO†

A thermodynamic derivation is given for the stress-strain representation of a medium having relaxation properties. This is done by means of the deviation ψ_{ij} of the relaxation tensor ϕ_{ij} applying Onsager's theorem to the thermodynamics of irreversible phenomena.

The main calculations in this study are as follows:

(1) In the general case of heating deformation, and in the plastic domain, the kinetic equations are,

$$\dot{\psi}_{ij} + \frac{1}{\tau} \psi_{ij} = \dot{\epsilon}_{ij} + r \dot{T}$$

where ϵ_{ij} is the strain tensor, ψ_{ij} is the deviation tensor, T is the temperature, τ is the relaxation time, and a dot represents the time differentiation.

(2) For quasi-stationary processes, the formula for the stress tensor is,

$$\sigma_{ik} = K \epsilon_{kk} - \alpha K \Delta T + 2\eta_1 \left(\dot{\epsilon}_{ik} - \frac{1}{3} \epsilon_{kk} \delta_{ik} \right) + \eta_2 (\dot{\epsilon}_{kk} - r \dot{T})$$

where K is the bulk modulus and η is the coefficient of viscosity.

(3) Mechanical stability postulate is

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \psi_{ij}^2} \right) > 0$$

Key Words : Mechanochemical Activation, Non-Equilibrium Thermodynamics, Stability.

1. はじめに

粉体材料に粉砕・摩砕・衝撃・圧縮などの機械的作用を加えると粉体粒子は変形し、残留応力が発生したり微細化が起ったりする。それにしたがって表面エネルギーの増大による一層の活性化や内部構造の変化、破損、相転移などを引き起すようになる。このように機械的エネルギーの物理化学的エネルギーへのエネルギー変換をもたらすメカノケミカル作用について多く

の研究がすすめられている¹⁾。ここでは塑性変形過程がもたらすメカノケミカル作用についての熱力学的検討を行なう。

塑性変形(テンソル)量と化学親和力(スカラー)との間に連成のあることは、不可逆過程の熱力学的解析(キュリー・プリゴジンの原理)²⁾から予想されるものである。しかし、まだそれらの定量的解析はなされていない。

トライボケミカルな現象の把握について K. P. Thiessen は、不可逆過程の熱力学にもとづく扱いを提起した³⁾が、力学的過程について立ち入らなかったため、メカノケミカル作用の力学的表現には到らなかった。

他方、超高压電子顕微鏡下での引っ張り試験のその場観測は⁴⁾、外力に伴って生ずる内部での非可逆な変

昭和62年6月26日受付

第23回夏期シンポジウムにて発表(1987年7月, 函南)

* 東京大学工学部総合試験所

(〒113 東京都文京区弥生町2-11-16)

TEL. 03-812-2111 内線 7697

† Engineering Research Institute, Faculty of Engineering,
University of Tokyo, Tokyo 113

形の生成が行なわれた時には、内部散逸が引き起され、その結果として非弾性現象が現われることを示している。

このように外力によって受けた損傷によって内部構造が変化するような対象の挙動を表わすには、そのような損傷を表わす量を内部状態変数として取り入れた連続体熱力学の方法⁹⁾を用いることができる。

不可逆過程としての塑性変形を内部変数としてモデル的考察を行ない、その有効性について検討した。

また、構成式とともに定常状態の安定性などについて熱力学的検討を行なった。

2. 塑性変形過程のモデル

塑性変形過程をはじめ一般に非弾性現象は、究極的には転位の運動および増殖にもとづく内部の微視的な構造変化に対応するところの本質的に動的な非平衡状態である。不可逆過程としての塑性変形も、ポテンシャルの変動によって生ずる基準状態からのずれの緩和過程としても特徴づけることができる。Fig. 1は、ここで考える塑性変形過程の応力と塑性域の動的な関係について表わしたものである。外力の作用点Oから作用線上に座標 x をとり、作用域距離を表わす。また x 軸に垂直に外応力 σ を軸にとってある。作用する外応力 σ が増加して降伏応力 σ_r を越え、作用点のまわりに局所塑性領域が、 $\overrightarrow{OA}$ まで生ずる。外応力がそのままであると応力の再配分がすすみ、 g_2 曲線の画くところまで変化し、塑性変形は $\overrightarrow{OB}$ まですすむこととなる。しかしこの領域は、完全弾性領域ではないので実際には内部応力は緩和過程をとり、曲線 g_1 と g_2 の間の値をとる。この過程を表わす緩和テンソル ϕ_{ik} の偏差テンソル ψ_{ik} なる量

$$\psi_{ik} = \varepsilon_{ik} - \phi_{ik} \quad (1)$$

Fig. 1 Representative relation between active stress and anelasticity domain. Constructions show determination of ε and ϕ (dynamic). σ_r represent yield stress.

でもって局所塑性変形を定義し、内部変数として用いる。

3. 局所塑性変形過程の構成式

いま温度 T に保たれている微粉表面上、時刻 t において歪 $\varepsilon(t)$ を加えた時の、その単位体積当りのヘルムホルツ自由エネルギーを $F(t)$ で表わす。 $\varepsilon(t)$ がもたらす非平衡状態を規定する熱力学の変数として、 $\phi_j = (\phi_{ik})_j$ ($j = 1, 2, \dots, n$) を採用し、 F を平衡状態近傍において ϕ_j について展開すると

$$F(t) - F_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_i \partial \phi_k} \right) (\phi_i - \bar{\phi}_i) (\phi_k - \bar{\phi}_k) \quad (2)$$

と表わせる¹⁰⁾。ここに $\bar{\phi}_i$ は、系が ε なる歪をうけて平衡状態にあるとした時の ϕ_i の値である。

準静的に加えられた歪に対する弾性常数を G_0 とすると、

$$F_0 = \frac{1}{2} G_0 \varepsilon^2 \quad (3)$$

Eqs. (2) および (3) より

$$F(t) = \frac{1}{2} \bar{G}_0 \varepsilon^2 - \sum_i G_i \phi_i \varepsilon + \frac{1}{2} \sum_{i,k} b_{i,k} \phi_i \phi_k \quad (4)$$

ここに

$$G_i \equiv \sum_k b_{i,k}, \quad \bar{G}_0 \equiv G_0 + \sum_{i,k} b_{i,k}$$

したがって、時刻 t における応力 σ は

$$\sigma(t) = \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \right)_T = \bar{G}_0 \varepsilon - \sum_i G_i \phi_i \quad (5)$$

また $\psi_j = (\psi_{ik})_j$ に対応する一般化された力 X_j は、Eq. (4) より、

$$X_j = - \left(\frac{\partial F}{\partial \psi_j} \right)_{\varepsilon, \phi_{j \neq k}} = G_j \varepsilon - \sum_k b_{j,k} \psi_k \quad (6)$$

与えられ、内部変化の速度は、線型関係式

$$\dot{\psi}_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad \text{または} \quad \dot{X}_i = \sum_k a_{i,k} \dot{\psi}_k \quad (7)$$

与えられる。

内部変化に伴うエントロピー S の不可逆的生成速度 P は、

$$P = T \left(\frac{dS}{dt} \right)_{irr} = \sum_i \dot{\psi}_i X_i = \sum_{i,k} a_{i,k} \dot{\psi}_i \dot{\psi}_k \quad (8)$$

となる¹¹⁾。これは系の散逸が、系の内部で起る不可逆現象によってのみ生ずることを示している。

Eqs. (6) および (7) より、変形 ϕ にもとづく系の状態の時間的変化を定める運動方程式は、

$$\sum_k a_{ik} \dot{\psi}_k = G_i \epsilon - \sum_k b_{ik} \psi_k \quad (9)$$

で表わされる。この連立微分方程式の解は、

$$\psi(t) = \int_0^t f(t-t') \epsilon(t') dt' \quad (10)$$

と求まる⁹⁾。

Eq. (10)をEq. (5)に代入すると、時刻 t における応力 $\sigma(t)$ は、

$$\sigma(t) = G_0 \epsilon - \sum_i G_i \int_0^t f(t-t') \dot{\epsilon}(t') dt' \quad (11)$$

としてえられる。ここに

$$f(t-t') = \exp(t-t')/\tau \quad (12)$$

なる函数である。

次に発熱と変形の加わる場合における自由エネルギーについて考える⁹⁾。温度が変ると、たとえ外力がなくても熱膨張に伴って変形するから、自由エネルギーの展開式には歪テンソルの一次の項も入ってくる。またこの温度変化 ΔT が僅少である時は、 F の展開式での ϵ_{ee} の係数は温度差に単純比例するとおける。これらより変形 ϵ 、温度上昇 ΔT を受けた系の自由エネルギーは、

$$F = F_0 - \alpha \cdot K \cdot \Delta T \cdot \epsilon_{ee} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} A_{\alpha} \psi_{ee}^2 + \sum_{\beta} B_{\beta} (\psi_{ik} - \frac{1}{3} \psi_{ee} \delta_{ik})^2 + \frac{K}{2} \epsilon_{ee}^2 \quad (13)$$

と表わせる。ここに K は体積弾性率、 α は熱膨張係数、 A_{α} は体積膨張に係わる係数、 B_{β} は剪断変形に係わる係数を表わす。

これより応力テンソル σ は、

$$\begin{aligned} \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \epsilon} \right)_T &= \left(\frac{\partial F_0}{\partial \epsilon} \right) + K \epsilon_{ee} \delta_{ik} - \alpha K \Delta T \cdot \delta_{ik} \\ &+ \sum_{\alpha} A_{\alpha} \int_0^t \exp\{(t'-t)/\tau_{\alpha}\} [\dot{\epsilon}_{ee}(t') + r_{\alpha} \dot{T}(t')] \\ &\delta_{ik} dt' + 2 \sum_{\beta} B_{\beta} \int_0^t \exp\{(t'-t)/\tau_{\beta}\} \\ &[\dot{\epsilon}_{ik}(t') - \frac{1}{3} \dot{\epsilon}_{ee}(t') \delta_{ik}] dt' \end{aligned} \quad (14)$$

またエントロピー S は、

$$\begin{aligned} S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V &= S_0(t) + \alpha K \epsilon_{ee} \\ &- \sum_{\alpha} A_{\alpha} r_{\alpha} \delta_{ij} \int_0^t \exp\{(t'-t)/\tau_{\alpha}\} \\ &\{\dot{\epsilon}_{ee}(t') + r_{\alpha} \dot{T}(t')\} dt' \end{aligned} \quad (15)$$

となる。

局所塑性変位運動方程式は、膨張成分 ϵ_{ee} 、せん断ひずみ成分 ϵ_{ik} それぞれについて取り出すと、

$$\dot{\psi}_{ee} + \frac{1}{\tau_{\alpha}} \psi_{ee} = \dot{\epsilon}_{ee} + r \dot{T} \quad (16)$$

$$\dot{\psi}_{ik} - \frac{1}{3} \dot{\psi}_{ee} \delta_{ik} + \frac{1}{\tau_{\beta}} (\psi_{ik} - \frac{1}{3} \psi_{ee} \delta_{ik}) = \dot{\epsilon}_{ik} - \frac{1}{3} \dot{\epsilon}_{ee} \delta_{ik}$$

これは作用点での集中応力が、微小な塑性変形によってどのように緩和されていくか、その挙動の力学的表現となっている。ここに τ_{α} 、 τ_{β} は、 φ_{ik} 、 φ_{ee} それぞれの緩和時間を表わしている。

準静的過程では、

$$|\tau_{\alpha} \cdot \ddot{\epsilon}_{ik}| \ll |\dot{\epsilon}_{ik}|, \quad \tau_{\alpha} \cdot |\ddot{T}| \ll |\dot{T}| \quad (17)$$

であって、この場合の応力 σ は、Eq. (14)より

$$\begin{aligned} \sigma(t, T) &= \left(\frac{\partial F_0}{\partial \epsilon} \right)_T + K \epsilon_{ee} \delta_{ik} - \alpha K \Delta T \delta_{ik} + \eta_2 \dot{\epsilon}_{ee} \delta_{ik} \\ &+ 2 \eta_1 (\dot{\epsilon}_{ik} - \frac{1}{3} \dot{\epsilon}_{ee} \delta_{ik}) + (\sum_{\alpha} A_{\alpha} r_{\alpha}) \dot{T} \delta_{ik} \end{aligned} \quad (18)$$

ここに、

$$\eta_1 = \sum_{\beta} B_{\beta} \tau_{\beta}, \quad \eta_2 = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \tau_{\alpha}$$

この時の内部エネルギー U は、

$$\begin{aligned} dU &= (K \epsilon_{ee} - \alpha K \Delta T) d\epsilon_{ee} + T dS \\ &- \sum_{\alpha} A_{\alpha} r_{\alpha} (\dot{\epsilon}_{ee} + r \dot{T}) dT \end{aligned} \quad (19)$$

となる。

Eq. (19)からは、熱膨張率が異なる場合には内部エネルギーすなわち破壊エネルギーが異なってくることが分る。

なお除荷過程については、除荷瞬間の ψ 、 ϵ の値を基準に、 ψ が異なる緩和時間で Eqs. (15) および (16) にしたがって変るとして扱えばよい。

4. 考 察

Eq. (2) より、

$$\Delta F = F(\psi_i) - F(\bar{\psi}_i) \doteq \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \psi_i^2} \right) (\psi_i - \bar{\psi}_i)^2 \quad (20)$$

この式で $(\partial^2 F / \partial \psi_i^2)$ なる量は、塑性変形 ϵ が平衡値近くで変動している時に、平衡値に引き戻そうとする線型の熱力学的復元力と考えられる。したがって、ある定常状態から、他の状態に移る一つの熱力学的条件は、

$$(\partial^2 F / \partial \psi_i^2) = 0 \quad (21)$$

と考えられる。他方、Eq. (11)より、応力速度の大きさは応力の大きさに比例することが導かれるから、

$$\frac{d\sigma^p}{dt} = \Lambda \left(\frac{dF}{d\psi_i} \right) \quad (22)$$

なる関係が成り立ち、これより、

$$\left(\frac{d^2 F}{d\psi_i^2}\right) = \frac{1}{\Lambda} \left(\frac{d}{d\psi_j} \left(\frac{d\sigma_i^p}{dt}\right)\right) \quad (23)$$

が導かれる。ここに σ^p は、塑性応力速度、 Λ は時間の次元をもつ量である。

ところで内部に微視構造をもつ粉体粒子の内に、すべり面を考えるについては、それ以上小さくできない限界がある。したがって、この面についての力の釣り合いを考える時、その面をはさむ両側の物質が互いにおよぼし合う力と偶力を考えなければならない。この場合、瞬間的剛体回転において、応力状態が変化しないときでも変化する応力テンソルを表示できる応力変化率の定義として、Jaumann の定義を採用する¹⁰⁾。

したがって Eq. (23) は、

$$\left(\frac{d^2 F}{d\psi^2}\right) = \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial}{\partial \psi} \left(\frac{D\sigma^p}{Dt} - (\sigma_{ij}^p \Omega_{ij} + \sigma_{jk}^p \Omega_{ki})\right) \quad (24)$$

ここに、 Ω は、回転速度テンソルを表わし、

$$\Omega_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right)$$

これより応力の変化が状態の変化をもたらすひとつの条件として、

$$\frac{D\sigma_{ij}^p}{Dt} = \sigma_{ii}^p \Omega_{ij} + \sigma_{jk}^p \Omega_{ki} \quad (25)$$

が考えられる。

Eq. (25) は、応力が同一で、均一な応力場のもとでも、換言すれば降伏応力を一定に保った場合にも、より低いエネルギー状態を求めて内部構造変化が進行することを示している。

5. ま と め

温度・時間依存性をもつ微粉体の局所変形挙動を解析するに当っては、あらたに定義した動的塑性変形を内部変数にもつ粘弾塑性体として、その構成式の定式化を行なった。また不可逆過程熱力学からの考察にもとづき、局所塑性変形の安定条件について導いた。この場合、応力・温度が一定でも内部構造変化によって非弾性変形がすすむことが分った。

Nomenclature

F	: Helmholtz free energy	[J]	ϵ_{ij}	: symmetrical component of strain tensor	[-]
F_0	: equilibrium Value of F	[J]	ϵ_{ee}	: diagonal component of strain tensor	[-]
K	: bulk modulus	[Pa]	η_1, η_2	: first and second viscosities	[Pa·s]
P	: entropy production rate of an irreversible process		σ	: stress tensor	[Pa]
U	: internal energy	[J]	τ	: relaxation time	[s]
U_0	: equilibrium value of a internal energy	[J]	ψ	: deviation of Φ (internal variable)	[-]
S	: entropy	[J/K]	Φ	: relaxation tensor (non-equilibrium part)	[-]
T	: temperature	[K]	Φ_0	: equilibrium value of Φ	[-]
X	: generalized force	[-]	f	: after effect function	[-]
α	: thermal expansion coefficient	[K ⁻¹]	$\mathcal{Q}$	: spin tensor	[-]
ϵ	: pure shear deformation	[m]			

References

- 1) Senna, M.: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **22**, 283, 396 (1985);
Kubo, T.: "Mukibutu no Mecanokemistory", Sougo Gijutu Shupan (1987)
- 2) Fitts, D. D.: "Hiheiko no Neturikigaku (Translated by Fujita, H. and Y. Obata)", Chap. 4, Tokyo Kagaku Dojin (1972)
- 3) Thiessen, K. P. K. Sieber: *Z. Phys. Chemie, Leipzig*, **260**, 403, 410, 417 (1979)
- 4) Coleman, B. D., and M. E. Gurtin: *J. Chem. Phys.*, **47**, 597 (1967);
Kratochvil, J., and O. W. Dillon: *J. Appl. Phys.*, **40**, 3207 (1969); **41**, 1470 (1970);
Tokukoa, T.: *J. Soc. Mater. Sci., Japan*, **28**, 857 (1979)
- 5) Imura, T.: *J. Electron Microscopy*, **19**, 231 (1970);
Takano, S., and T. Suzuki: *Acta. Met.*, **22**, 265 (1974);
Ohr, S. M. and J. Narayan: *Phil. Mag.*, **A41**, 81 (1980);
Kobayashi, S. and S. M. Ohr: *Phil. Mag.*, **A42**, 763 (1980)
- 6) Meixner, J.: *Z. Naturforsch.*, **4a**, 594 (1949); **9a**, 654 (1954);
Ziegler, H.: "Renzokutai no Netu-rikigaku Numon (Trans. by Tanaka, M. and K. Tanaka)", Morikita-

- shupan (1981)
- 7) Seno, M. : "Hukaguakukatei no Neturikigakujoron", Tokyokagakudojin (1983);
Glansdorff, P. and I. Prigogine : "Kouzo-Antei-Yuragi (Trans. by Matumoto, G. and K. Takeyama)", Misuzu Shobo (1977)
- 8) Fung, Y. C. : "Kotai no Rikigaku/Riron(Trans. by Ouhasi, Y., Murakami, S, and N. Kamiya)", Chap. 12, 13, Baihukan(1984)
- 9) Landau, L. and E. Lifshitz : "Dansei Riron (Trans, by Sato, J.)", Chap. 1, Tokyotosho (1983)
- 10) Prager, W. : "Renzokutai Rikigaku Numon (Trams. by Hukuoka, H. and T. Abe)", p.176, Kyoritu Shupan (1980);
Mura, T. and T. Mori : "Micromechanics", Chap. 5, Baihukan (1976)