解 説

粒子スケールのミクロ力学系としての焼結原理

若井 史博

東京工業大学応用セラミックス研究所セキュアマテリアル研究センター, 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259-R3-23.

Micro-Mechanical Principle of Sintering in Particle-Scale

Fumihiro Wakai

Secure Materials Center, Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology,
4259-R3-23 Nagatsuta, Midori, Yokohama 226-8503, Japan.

Received June 15, 2009

SYNOPSIS

Three dimensional numerical simulation of sintering was performed to illustrate the interplay between shapes and forces in particle scale. The particle motion was driven by the force acting on a particle, i.e., a vector sum of sintering forces. This micro-mechanical principle was applicable not only to the densifying process but also the non-densifying process in sintering.

KEY WORDS

Sintering, simulation, sintering force, shrinkage

1 緒 言

セラミック部材を効率よく製造する焼結技術は熱エネルギーを利用して粉体粒子の集合体を緻密な材料に変換するプロセスであるが、複雑な現象であり、焼結中に形成される欠陥のために強度の再現性や均一性には問題がある。また、焼結中の収縮を予測することは、製品の寸法精度を保証する上で重要である。これらの課題を解決するための手がかりは、焼結現象を深く突き詰め、理解し、制御するところから見いだされるだろう。

焼結現象の本質は粒子間結合の形成である。結晶粒間のミクロ界面の形成とも言える。混沌としている物質世界もその奥底を流れているものは、実に明快、論理的なものがある。粒子を構造ユニットとするスケールでの結合形成の背後にも、明快なミクロ力学原理がある。複雑な焼結の本質を2粒子間の相互作用として最初に解析したのはFrenkel¹⁾である。表面や界面の形によるごくわずかな化学ポテンシャルの違いは、高温での原子のランダム運動を通じて、粒子の形を変えていく。焼結のおもしろさは粒子の「かたち」自体が力を生み出し、自らの姿を変化させることにある。逆に「かたち」の変化を解析することによって、その背後に働く力を見通すことができる。もし、力を知り、自在に操ることができるのなら、思いのままに微視的な構造を制御する道が開けるだろう。

焼結における収縮は粒子間距離の減少、つまりは、粒子の相互運動である。運動の背後には「力」がある。ここでは、その熱力学的な駆動力(焼結力, Sintering force)に関する考え方を解説する。

2 2粒子間相互作用

2.1 2粒子系の平衡状態

粒子は表面エネルギー γ_s をもつ。以下では簡単のために、表面エネルギーは等方的とする。単一粒子の全エネルギーは表面積に比例する。単一粒子の平衡形状、つまり、最小のエネルギー状態、は球であり、球粒子は最も安定な形である。

高温で2つの球粒子が接触すると、粒界が形成される。粒界エネルギーを γ_{gb} とすると系の全エネルギーは次式で表される。

$$E = \gamma_s A_s + \gamma_{gb} A_{gb} \quad (1)$$

ここで、 A_s は系の全表面積、 A_{gb} は粒界面積である。拘束がない場合、接触した2つの粒子は全エネルギーを最小とする平衡状態に最終的に到達する。平衡状態では粒子は球を切断した形となり、表面のどの点でも曲率は一定となる。平衡状態へと遷移する動力学が焼結プロセスである。焼結は高温での原子拡散によっておこり、その詳細は拡散経路によって異なる。

るが、最終的な平衡形状は拡散経路によらない²⁾。半径 r_0 の2つの球粒子が接触したとき粒子の重心間距離 R は $2r_0$ であるが、 $\gamma_{gb}/\gamma_s \leq 2$ であれば平衡状態で重心間距離はそれよりも減少する。つまり、粒子対は焼結によって収縮する。

2.2.2 粒子系の動力学

2粒子焼結において粒子が相互に運動して粒子間距離が減少することが緻密化の原理である。この節では、局所的な化学ポテンシャルの勾配に駆動された原子拡散をもとに、焼結における粒子の運動方程式を導く。

2球粒子の焼結を考える。半径 r_0 の球の表面はどこでも一定の曲率 $\kappa = 2/r_0$ をもつが、Fig.1 に示すように2つの球が接触して円形の接触領域が形成されると、粒子の表面曲率は一様ではなくなり、場所によって曲率が違ってくる。

原子の化学ポテンシャル

Herring³⁾ は、平らな粒界上にある原子の化学ポテンシャルは粒界に作用する法線応力 σ_n に影響されることを示した。

$$\mu = \mu_0 - \sigma_n \Omega \quad (2)$$

ここで、 μ_0 は標準の化学ポテンシャル、 Ω は原子体積である。

一方、粒子表面が曲率 κ をもつとき、表面張力のために表面直下には $-\gamma_s \kappa$ の応力がかかる。このため曲率をもつ表面上の原子の化学ポテンシャルは次式で表される。

$$\mu = \mu_0 + \gamma_s \kappa \Omega \quad (3)$$

化学ポテンシャルの勾配が原子拡散をひきおこす。結晶中の原子拡散は空孔機構によって起こるので、原子の流れと逆方向に空孔が流れることになる。空孔の拡散をもとに、結晶粒の焼結を解析したのは Kuczynski⁴⁾ が最初である。

粒界での空孔消失による粒子運動

焼結での緻密化プロセスの本質は粒界で空孔が消失できることである。空孔の発生源は結合部のくびれた部分(ネック)の表面である。ネック表面で形成された空孔は粒界拡散によって粒界に移動する(Fig.2 (b))。両側の粒子が剛体運動して近づくことにより、粒界の空孔は消失する(Fig.2 (c))⁵⁾。

Fig.1 Geometry of the two-particle model in sintering⁵⁾.

運動方程式

粒界に沿った原子拡散の流束は化学ポテンシャルの勾配に比例する。流束の発散は空孔濃度の変化をもたらす。空孔の消失は粒界の両側の粒子が相互に運動することによって起こる。粒界には法線応力が働き、この分布が化学ポテンシャルの勾配を生み出す。粒界に作用する法線応力は以下のPoisson方程式の解として与えられる。

$$\nabla_s^2 \sigma_n = -\frac{kT}{\Omega \delta D_{gb}} \dot{u}_n \quad (4)$$

ここで、 $\dot{u}_n$ は粒子の相対運動速度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 D_{gb} は粒界拡散係数、 δ は粒界の厚み、 ∇_s^2 は面内のLaplace演算子である。

(4)式をFig.1の円形粒界に対し、ネック表面における境界条件

$$\sigma_n = -\gamma_s \kappa_{neck} \quad (5)$$

を考慮して解くと、粒界に沿った法線応力分布は次式で与えられる⁶⁾。

$$\sigma_n = -\gamma_s \kappa_{neck} + \frac{kT}{4\Omega \delta D_{gb}} \dot{u}_n (x^2 - r^2) \quad (6)$$

ここで、 x は粒界の半径(ネック半径)、 r は粒界の中心からの距離である。

Fig.2 Rigid body motion of particles in sintering. (a) initial state, (b) vacancy diffusion toward the grain boundary, and (c) final state. Vacancies are annihilated as two particles approach⁵⁾.

Fig.1に示すように粒界と表面が交差して表面3重線ができ、表面張力と粒界張力とは釣り合う。

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos(\psi/2) \quad (7)$$

ここで ψ は2面角である。Johnson⁷⁾は、法線応力を粒界の全面積に対して積分した力が、円形の粒界の周囲に沿って作用する表面張力と釣り合わなければならないことを示した。

$$2\pi \int_0^x \sigma_n r dr = -\gamma_s L \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (8)$$

ここで、 $L=2\pi x$ は粒界の周囲の長さである。(7)式を(8)式に代入すると、粒子の相対運動速度は以下の式で与えられる。

$$-\frac{\pi x^4 kT}{8\Omega\delta D_{gb}} \dot{u}_n = -\gamma_s \kappa_{neck} A + \gamma_s L \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (9)$$

ここで、 $A=\pi x^2$ は円形の粒界面積である。整理すると、粒子の相対速度は次のように表すことができる。

$$\dot{u}_n = -\frac{F^s}{K} \quad (10)$$

$$F^s = -\gamma_s \kappa_{neck} A + \gamma_s L \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (11)$$

$$K = \frac{\pi x^4 kT}{8\Omega\delta D_{gb}} \quad (12)$$

(10)式が2粒子焼結の運動方程式である。 F^s が焼結力、 K は有効粘性係数であり、緻密化プロセスではネック半径の関数である。

3 原子拡散による粒子形状変化

3.1 原子拡散経路

焼結中に、原子拡散によって粒子の形は変化する。(3)式に示したように表面の局所的な化学ポテンシャルは表面曲率の関数であり、曲率差のために高温で原子拡散がおこるためである。粒子の形は原子が表面から離脱したり、拡散した原子が表面に付着することによって変化する。原子/空孔拡散の生成源と消失先が両方とも表面である拡散経路をFig.3に示した。粒子の球形部の原子は蒸発し、気相中を拡散して、ネック部分に凝縮する(蒸発-凝縮)。液相焼結の場合には、球形部の原子は液相に溶解し、液相中を拡散して、ネック部に再析出する(溶解-析出)。表面の付着原子は表面拡散によってネック部に移動する。ネックの表面直下では過剰の空孔が形成され、それは体拡散により結晶内を移動し、球形部の表面で消失する。このとき、原子は空孔の流れとは逆に、球形部分からネック部分へと移動する。Fig.3の拡散経路では、粒界は空孔の消失先とならないので、結晶粒の剛体運動による緻密化は起こらない。このため、しばしば非緻密化プロセスと呼ばれ、粒界が空孔の消失先となる緻密化プロセスと区別する⁸⁾。

膨大な結晶粒が関与する現実の焼結では、緻密化プロセスと非緻密化プロセスが同時に起こるため、現象の解析は複雑

である。しかし、単一の拡散機構のみが働く場合を解析することにより焼結現象の本質を見ることができる。以下では、代表的な非緻密化プロセスである表面拡散について述べる。

3.2 表面拡散による表面運動

Fig.3の拡散経路の場合、粒子のかたちの変化は表面運動として表現できる。原子が表面から離脱するとき、表面は内側に移動する。また、原子が表面に付着するとき、表面は外側に運動する。Mullins⁹⁾は表面拡散による表面運動を解析した。表面の法線速度 v_n は以下のように表される¹⁰⁾。

$$v_n = -\gamma_s D_s \nabla_s^2 \kappa \quad (13)$$

ここで、 D_s は表面拡散係数であり、 γ_s と D_s は等方的であると仮定した。Nichols¹¹⁾は(13)式を数値的に解いて、表面拡散による2粒子焼結における粒子形状変化を解析した。

一方、原子の表面拡散速度が、表面への付着速度に比べて非常に速い場合には、表面運動は界面反応(表面への原子の付着・離脱プロセス)に律速される。この場合、表面速度は次式のように局所的な曲率と曲率の平均 $\bar{\kappa}$ との差に比例する¹⁰⁾。

$$v = M_s \gamma_s (\kappa - \bar{\kappa}) \quad (14)$$

ここで、 M_s は表面の移動度である。曲率の平均は次のように定義される。

$$\bar{\kappa} = \frac{1}{A_s} \int_s \kappa dA \quad (15)$$

ここで、 A_s は全表面積である。

Kuczynski⁴⁾、Kingery¹²⁾は気相中の拡散が極めて速く、蒸発-凝縮が支配する場合の焼結を解析した。粒子の全体積が保存される場合、蒸発-凝縮に律速された焼結における表面運動も(14)式で記述できる¹³⁾。液相焼結、体拡散による焼結における表面運動を解析するには拡散方程式を解く必要がある。しかし、これらの場合でも、拡散速度が極めて速く、溶解-析出、あるいは、空孔の生成消失に律速される場合には、表面運動は(14)式で記述できる。以下の節では、(14)式で記述

Fig.3 Alternate paths for atomic diffusion from/to the surface in sintering. The atomic diffusion is shown as a solid line. The vacancy diffusion is shown as a dotted line⁹⁾.

される非緻密化プロセスによる焼結を Surface Evolver¹⁴⁾ プログラムでシミュレーションした結果について述べる。

3.3 非緻密化プロセスによる焼結の動力学

粒子の重心運動

2 粒子焼結において、粒子の球形部分の原子がネック領域に拡散することによって粒子の重心位置はしだいに移動する。Fig.1 中の黒丸が各々の粒子の重心位置である。Fig.4 に粒子の重心間距離の時間変化を示した。ただし、無次元化時間を次式で定義した。

$$t^* = \frac{\gamma_s M_s t}{r_0^2} \quad (16)$$

ここで、 r_0 は球の初期半径である。重心間距離 R は時間とともに減少することがわかる。すなわち、「非緻密化プロセス」であっても、表面運動による重心位置の移動のため、粒子対は収縮する。

焼結力

緻密化プロセスでの焼結力はネック表面の曲率 κ_{neck} をもとに (11) 式で表された。(11) 式の右辺第 2 項は 3 重線に沿った表面張力であるから、Fig.1 に示す法線ベクトルと接線ベクトルを用いて以下のように書き直すことができる。

$$\mathbf{F} = -\gamma_s \kappa_{neck} \mathbf{A} \mathbf{e} + \int_C \gamma_s (\mathbf{n} \times \mathbf{t}) ds \quad (17)$$

ただし、 $\mathbf{n}$ は表面の単位法線ベクトル、 $\mathbf{t}$ は表面 3 重線 C の単位接線ベクトル、 $\mathbf{e}$ は粒界の単位法線ベクトルである。

非緻密化プロセスの場合、(15) 式の曲率の平均 $\bar{\kappa}$ を用い、(17) 式に準じて焼結力を次式のように定義できる¹³⁾。

$$\mathbf{F}' = -\gamma_s \bar{\kappa} \mathbf{A} \mathbf{e} + \int_C \gamma_s (\mathbf{n} \times \mathbf{t}) ds \quad (18)$$

運動方程式

焼結力の時間変化を Fig.5 に示した。初期段階では、焼結力は時間とともに増加し、 $t^* \approx 0.06$ でピークをとり、平衡状態でゼロになる。図中には焼結力が最大となる時点での粒子形状を示した。最大焼結力は 2 面角の増大とともに増加した。

Fig.4 Distance between mass centers as a function of time⁵⁾.

2 粒子を結ぶ軸に沿った線形収縮を、以下のようにひずみ速度として定義する。

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dt^*} \quad (19)$$

ただし、 R_0 は最初の距離である。ひずみ速度は Fig.4 の重心間距離から計算できる。Fig.6 にはひずみ速度と焼結力の関係をプロットした。2 面角が 120° と 90° ではひずみ速度－焼結力曲線は直線であり、ひずみ速度は焼結力にほぼ比例する。この結果は次式のように表すことができる^{5,13)}。

$$\dot{\epsilon} = -\frac{F'^*}{K'} \quad (20)$$

Fig.5 Sintering force as a function of dimensionless time in sintering of a particle pair. The shape of the particle pair is shown at the peak force⁵⁾.

Fig.6 Relationship between the strain rate and the sintering force in sintering of a particle pair⁵⁾.

ここで、 K' は有効粘性係数である。(20)式は、焼結において粒子の剛体運動がおこらない場合でも、焼結力に対する応答として粒子の重心運動を記述できることを示す。係数 K' は定数ではなく、焼結の進行とともにわずかに変化する。

3.4 緻密化プロセスと非緻密化プロセスの重ね合わせ

現実の焼結では緻密化プロセスと非緻密化プロセスが同時に起こる。つまり、2粒子焼結における粒子の重心間距離の変化は、粒子の剛体運動と、粒子の形状変化による重心移動を重ね合わせたものとなる。従って、緻密化プロセスと非緻密化プロセスの重ね合わせによる収縮のひずみ速度は次式で表される。

$$\dot{\epsilon} = -\left(\frac{F^s}{K} + \frac{F^{s'}}{K'}\right) \quad (21)$$

ただし、緻密化プロセスの有効粘性係数は再定義した。焼結初期でネック半径 x が小さい場合、収縮は主として緻密化プロセスで起こる。焼結後期でネック半径が大きくなると非緻密化プロセスによる重心移動も重要となる。

4 多粒子系への展開

4.1 開気孔の閉鎖と閉気孔の形成

焼結過程はいくつかの段階に分類できる^{8,15)}。時間とともに円形の粒界が拡大する領域が初期焼結である。中期焼結では

開気孔が閉鎖され、閉気孔が形成する。終期焼結では閉気孔が収縮、消失するとともに、粒子粗大化や粒成長がおこる。

開気孔閉鎖の素過程はFig.7に示すような3球粒子モデルによって解析できる¹⁶⁾。Fig.7の下部にはある一つの粒子の形の変化を示した。ひとつの粒子は2つの円形の粒界をもつ(Fig.7(a))。円形の粒界が拡大してお互いに近づくにつれて、モデル中心にある穴の半径は収縮する。穴が小さくなると穴近傍の表面曲率は負になり、中心方向を向いた表面速度が速くなる。この結果、粒界は円形からゆがんだ形になる(Fig.7(c))。穴が閉鎖すると、3つの粒界が交差し、粒界3重線が形成される(Fig.7(d))。粒界3重線の長さは時間とともに長くなる(Fig.7(e))。

閉気孔の形成と収縮の素過程はFig.8に示すような4球粒子の焼結モデルによって解析できる。Fig.8(a)の球粒子の中心は4面体の頂点にある。4面体の各面は3球粒子からなる。4粒子モデルの内部空隙は4個の穴を通じて外部表面とつながっている。Fig.8の下部にひとつの粒子の形状変化を示す。円形粒界が成長するにつれて、粒界の形は円からひずむ(Fig.8(b))。4個の穴が閉じるとき、モデル内部に4面体の閉気孔が形成される。閉気孔の各面は3角形である(Fig.8(c))。蒸発－凝縮、あるいは表面拡散機構では、閉気孔の体積は変化しない。一方、閉気孔表面で形成された空孔が拡散して、消失できる場合には、閉気孔は時間とともに収縮し、消失する

Fig.7 Sintering of a ring of three spheres. (a) Dimensionless time $t^* = 0.0035$, (b) $t^* = 0.0049$, (d) $t^* = 0.052$, and (e) $t^* = 0.26$. The upper part shows the process of pore channel closure. The lower part shows the formation of a triple junction, where three grain boundaries meet⁹⁾.

Fig.8 Sintering of a tetrahedral cluster. (a) Dimensionless time $t^* = 0.0067$, (b) $t^* = 0.052$, (c) $t^* = 0.054$, (d) $t^* = 0.068$, and (e) $t^* = 1.8$. The lower part shows the formation of a closed pore at (c), and its disappearance at (d)⁵⁾.

(Fig.8 (d)). 最終的に球粒子モデルは平衡状態に到達する (Fig.8 (e)).

4.2 複数の隣接粒子との相互作用

粒子が複数の隣接粒子と相互作用しているときの重心運動を考える. Fig.7の3球粒子モデルの焼結では穴の中心からの距離をもとに, また, Fig.8の4球粒子の焼結モデルでは4面体の中心からの距離をもとに, 粒子の重心運動のひずみ速度を計算できる. 非緻密化プロセスによるひずみ速度を時間の関数として Fig.9(a) に示した. 初期段階では, ひずみ速度は時間とともに増加し, 穴閉鎖, あるいは, 閉気孔形成直前に最大値を取り, 以後, 減少して, 平衡状態ではゼロとなる.

複数の隣接粒子から受ける力は, 粒界を通して働く焼結力のベクトル和としてあらわされる. 3球粒子モデルの焼結において, Fig.7(a) に示すように粒子Aは2つの隣接粒子B, Cからそれぞれ焼結力 $\mathbf{F}_B$ と $\mathbf{F}_C$ を受ける. 粒子Aに作用する正味の焼結力ベクトルは2つの粒界に作用する焼結力の和であり, 合力 $\mathbf{F}_s = \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_C$ は中心方向を向く.

穴が閉鎖する前の焼結力 $\mathbf{F}_B$ と $\mathbf{F}_C$ は(18)式で計算できる. 穴が閉鎖すると粒界3重線が形成される. Fig.10に示すように粒界は表面3重線C(点線)と粒界3重線L(実線)で囲まれる. この粒界に作用する焼結力ベクトル $\mathbf{F}_B$ は以下の式で計算できる^{5,16)}.

$$\mathbf{F} = -\gamma_s \bar{\kappa} A_{gb} \mathbf{e} + \int_C \gamma_s (\mathbf{n} \times \mathbf{t}) ds + \frac{1}{2} \int_L \gamma_{gb} (\mathbf{n} \times \mathbf{t}) ds \quad (22)$$

ここで, 右辺第3項は粒界による張力である. 第3項は $\mathbf{F}_B$ と $\mathbf{F}_C$ の両方に寄与するので1/2がついている.

4球焼結モデルでは, Fig.8(a) に示すように粒子Aは3つの隣接粒子B, C, Dから焼結力 $\mathbf{F}_B$, $\mathbf{F}_C$, $\mathbf{F}_D$ を受ける. 粒子Aに作用する正味の焼結力 $\mathbf{F}_s = \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_C + \mathbf{F}_D$ は4面体の中心を向く. この場合も閉気孔が形成された後の焼結力ベクトルは(22)式で計算できる.

球粒子の焼結における焼結力の時間変化を Fig.9 (b) に示した. 3球モデルではポアの閉鎖直前に, また, 4球モデルでは閉気孔の形成直前に焼結力は最大値をとる. 最大焼結力は隣接粒子数が多いほど大きい. その後, 焼結力は低下し, 平衡状態でゼロになる. 3球モデルで穴が閉鎖し, 粒界3重線が形成されると焼結力が低下する理由は Fig.7 (b) と Fig.7 (e) の上側の図を比較すればわかる. 穴が閉鎖する前は表面には $2\gamma_s$ の力が働く (Fig.7 (b)). 一方, 穴が閉鎖すると2つの表面が消えて, 一つの粒界になるので γ_{gb} の力しか働かない. $\psi > 0^\circ$ ($\gamma_{gb}/\gamma_s < 2$) の場合, 穴の閉鎖によって力は低下する.

Fig.9 (a) で粒子数の増加とともにひずみ速度が増加した理由は, 粒子の配位数の増加とともに焼結力が増加したためである.

4.3 粒子再配列による異方的収縮

平面内に菱形に配列した4球粒子の焼結を調べることで, 局所的な粒子配置がどのように焼結における異方的収縮に影響しうるかを理解できる¹⁷⁾. Fig.11 (a) において, 粒子D

Fig.10 Geometry of a ring of three particles after hole closure. Only two particles are illustrated to show the internal structure¹⁶⁾.

(a)

(b)

Fig.9 Sintering of particle clusters. a) Strain rate as a function of dimensionless time. The peak shrinkage rate corresponds to the pore channel closure ($N=3$) and the formation of a closed pore ($N=4$). (b) Sintering force as a function of dimensionless time⁵⁾.

Fig.11 Sintering of four spheres arranged at initial bond angle $\phi_0 = 70^\circ$. (a) Dimensionless time $t^* = 0.003$, (b) $t^* = 0.129$, (c) $t^* = 0.219$, (d) $t^* = 0.225$, (e) $t^* = 0.451$. The upper part shows the process of hole closure. The lower part shows the formation and the coalescence of two new grain boundaries¹⁹⁾.

は両側の2粒子A, CとそれぞれA-D結合, C-D結合を形成する。A-D結合, C-D結合間の角度を結合角 ϕ と呼ぶ。一般的な例として, 初期結合角 $\phi_0 = 70^\circ$ の場合を示した。初期焼結の段階では一つの粒子は2つの円形の粒界をもつ (Fig.11 (a))。図中には, B, C粒子間の粒界, 及び, C, D粒子間の粒界も示してある。円形の粒界が拡大してお互いに近づくにつれて, 中央の穴は小さくなり, 形は凹から凸へと変化する (Fig.11 (b))。穴の収縮とともに, 粒界は円形から歪む。A-D粒界と, B-D粒界が接触するとき, 同時に粒子Aと粒子Cが2箇所て接触して, 新たに半円形のA-C粒界が2つ形成される (Fig.11 (c))。B粒子側とD粒子側にそれぞれできた2つのA-C粒界は急速に成長し, 融合して, 穴は閉鎖する (Fig.11 (d))。初期段階では収縮は等方的であるが, A-C粒界が形成すると, A-C粒界に作用する焼結力が加わり, A-C方向に異方的収縮がおこる。

5 結 言

緻密化プロセスにおける収縮は焼結力に駆動された粒子運動によっておこる。我々は, 少数の粒子からなる微視的スケールの焼結モデルでは非緻密化プロセスによって粒子の重心位置の移動がおこり, 緻密化プロセスの場合と同様に焼結力に駆動された運動として記述できることを示した。ただし, 巨視的なプロセスと微視的なプロセスは区別する必要があることに注意すべきである。膨大な粒子が関わる巨視的な焼結において, 非緻密化プロセスで収縮がおこることはまずない。一方, 緻密化プロセスでは, 微視的なスケールだけでなく巨視的なスケールの現象を理解する上でも, 焼結力の解析は有用である。巨視的な収縮は焼結応力による応答として記述される^{18,19)}。現実の粉体は球ではないため, 粉体成形プロセスの過程で充填構造が等方的でなくなり, 焼結において異方的な収縮がおこることはよく知られている。異方的な収縮挙動を予測するためには, 微視的な構造をもとに焼結力を解析することによって焼結応力テンソルを決定する必要がある²⁰⁾。焼結力は焼結の微視的な力学原理と巨視的な力学原理を結びつける役割を果たす。

文 献

- 1) J. Frenkel: "Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension", J. Phys., 9(1945)385-391.
- 2) F. Wakai and F. Aldinger: "Equilibrium Configuration of Particles in Sintering under Constraint", Acta Mater., 51(2003) 641-652.
- 3) C. Herring, pp. 143-179 in Physics of Powder Metallurgy (McGraw-Hill Book, New York, Company, Inc., 1951), edited by Walter E. Kingston.
- 4) G.C. Kuczynski: "Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles", Trans. Am. Inst. Mining. Met. Engrs., 185(1949) 169-178.
- 5) F. Wakai: "Modeling and Simulation of Elementary Processes in Ideal Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 89(2006)1471-1484.
- 6) H. Riedel, H. Zipse, and J. Svoboda: "Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stresses and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering II. Diffusional Densification and Creep", Acta Metall. Mater., 42(1994)445-452.
- 7) D.L. Johnson: "New Method of Obtaining Volume, Grain-Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data", J. Appl. Phys., 40(1969)192-200.
- 8) F.B. Swinkels and M.F. Ashby: "A Second Report on Sintering Diagram", Acta Metall., 29(1981)259-281.
- 9) W.W. Mullins: "Theory of Thermal Grooving", J. Appl. Phys., 28(1957)333-339.
- 10) J.W. Cahn and J.E. Taylor: "Surface Motion by Surface Diffusion", Acta Metall. Mater., 42(1994)1045-1063.
- 11) F.A. Nichols: "Coalescence of Two Spheres by Surface Diffusion", J. Appl. Phys., 37(1966)2805-2808.
- 12) W.D. Kingery and M. Berg: "Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion", J. Appl. Phys., 26(1955)1205-1212.
- 13) F. Wakai and F. Aldinger: "Sintering Through Surface Motion by the Difference in Mean Curvature", Acta Mater., 51(2003)

- 4013-4024.
- 14) K.A. Brakke: "The Surface Evolver", *Exp. Math.*, **1**(1992)141-165.
- 15) R.L. Coble: "Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models", *J. App. Phys.*, **32**(1961)787-792.
- 16) F. Wakai, D. Gómez-García, and A. Domínguez-Rodríguez: "Pore Channel Closure in Sintering of a Ring of Three Spheres", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27**(2007)3365-3370.
- 17) F. Wakai, K. Chihara, and M. Yoshida: "Anisotropic Shrinkage Induced by Particle Rearrangement in Sintering", *Acta Mater.*, **55**(2007)4553-4566.
- 18) J. Svoboda, H. Riedel, and H. Zipse: "Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stresses and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering-I. Computation of Equilibrium Surfaces", *Acta Metall. Mater.*, **42**(1994)435-443.
- 19) F. Wakai, Y. Shinoda, and T. Akatsu: "Methods to Calculate Sintering Stress of Porous Materials in Equilibrium", *Acta Mater.*, **52**(2004)5621-5631.
- 20) F. Wakai and Y. Shinoda: "Anisotropic Sintering Stress for Sintering of Particles arranged in Orthotropic Symmetry", *Acta Mater.*, **57**(2009)3955-3964.