解 説

焼結力学のマルチスケールモデル

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.

Multi-scale Modeling of Sintering Mechanics

Fumihiro WAKAI

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

Received July 20, 2012

ABSTRACT

Many sintering bodies shrink in an anisotropic manner when the particle packing is not isotropic. In the continuum mechanics frame work, macroscopic shrinkage in sintering is described as a linear function of the sintering stress tensor and the viscosity tensor. These macroscopic quantities are determined rigorously from local microstructure and microscopic kinetics involving grain boundary diffusion. The shrinkage is driven by the hydrostatic component of the sintering stress tensor, while the anisotropic deformation is driven by its deviatoric components. This model is able to predict both the evolution of the anisotropic microstructure during sintering, and also the effect of the local microstructure on anisotropic shrinkage.

KEY WORDS

sintering, simulation, sintering stress, shrinkage

1 巨視的スケールの連続体力学

焼結は成形した粉体を加熱して複雑形状部品を製造する技術である。長い歴史を通じて発展し、基礎理論の学問的な枠組みは1960年代にほぼできあがった^{1,2)}。焼結は一般に緻密化、つまり、相対密度が時間とともに増加する現象として理解されている。一方、1980年代後半からは焼結を収縮、つまり、連続体力学にもとづいた高温変形として扱うアプローチが始まり、新たな発展を遂げている。

連続体力学の線形理論では、焼結のひずみ速度は外部から加えられた機械的応力と緻密化の熱力学的駆動力の一次関数として表わされる³⁻⁷⁾。粉体成形により複雑形状の成形体を得られるが、密度分布の不均一のため、あるいは、部材形状に起因して焼結中の収縮が一樣でなくなる(Fig. 1 (a))。連続体理論は収縮挙動を予測し、製品の品質・形状および寸法精度を保証するのに役に立つ。

特に、場所によって収縮速度が異なる拘束焼結(constrained sintering)³⁾や共焼結(co-sintering)のような複雑な問題を解析する上で強力な手法となる⁸⁾。例えば、第2相粒子や強化繊維が分散した複合材料の焼結、電極などを埋め込み複合化したデ

バイス、基板上的薄膜、低温同時焼成セラミックス (Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC) や固体酸化物燃料電池 (SOFC) などの積層材料では、収縮速度の違いによって部材の内部に引張応力が発生して焼結が阻害され、場合によっては、キャビティやクラックの発生、剥離が起こり、部材のゆがみ

Fig. 1 Schematic illustrations of structures that densify at different rates. (a) A porous component that has density variations, (b) Crack formation at the edge in constrained sintering of a thin film on the substrate.

を引き起こす (Fig. 1 (b)). 連続体理論に基づいた有限要素法シミュレーションを行えばこのような焼結中の応力場や部材の変形を予測できる^{7,9)}.

1.1 等方的構成方程式

等方的な場合、焼結による変形のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{ij}$ は応力の関数として次式で表現できる³⁻⁷⁾.

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{\sigma'_{ij}}{2G} + \delta_{ij} \frac{\sigma^m - \sigma^s}{3K} \quad (1)$$

ここで、応力は静水圧成分 σ^m と偏差成分 σ'_{ij} に区別する。 σ' は焼結力、 G はせん断粘性率、 K は体積粘性率、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタである。(1)式の右辺第1項は体積変化をともしないせん断変形を引き起こし、右辺第2項が体積変化をもたらす。外部から応力が働かなくても自発的に収縮が起こるのは、焼結応力(焼結圧力) σ^s が働くからであり、これが焼結の熱力学的駆動力である。ここで、 σ^s の符号は応力と逆であることに注意する。応力は引張りを正とするが、圧力は圧縮が正だからである。緻密化速度 $\dot{\rho}$ 、つまり、相対密度 ρ の時間変化はひずみ速度で表すことができる。

$$\dot{\rho}/\rho = -\text{trace}(\dot{\epsilon}_{ij}) \quad (2)$$

(1)式でひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{ij}$ をひずみ ϵ_{ij} に置き換えると、弾性論の基本方程式と類似していることがわかる。そこで、等方弾性体と同様、一軸粘性率 E (ヤング率に相当) と粘性ポアソン比 ν で表すこともできる。

$$E = \frac{9GK}{G+3K} \quad (3)$$

$$\nu = \frac{3K-2G}{6K+2G} \quad (4)$$

これらのパラメータは定数ではなく、焼結中の微細組織とともに変化する変数である。有限要素法シミュレーションには、相対密度の関数として理論的あるいは半経験的に求められた近似式が便宜的に用いられる⁷⁾。しかし、収縮を精密に予測するには、実験的に、 σ^s 、 E 、 ν を相対密度の関数として決定する必要がある。

1.2 焼結鍛造試験

Fig. 2に示すように、試験片を一軸加圧し、焼結と同時に圧

Fig. 2 Schematic illustration of sinter forging experiment.

縮変形させる試験を考える。圧縮応力を加えると、外力のない場合の自由焼結ひずみ速度 $\dot{\epsilon}^f$ よりも速いひずみ速度で変形する。Fig. 2の直線の勾配から $1/E$ が決定でき、直線と応力軸との交点から焼結応力が求まる。また、横方向と縦方向の収縮量の比から ν が測定できる。この方法は、焼結鍛造 (sinter forging) 試験、あるいは熱間鍛造 (hot forging) 試験と呼ばれている。

Fig. 3には例としてアルミナ (Al_2O_3) の熱間鍛造試験¹⁰⁾ による ν の実測値を示した。相対密度とともに、 ν はしだいに増加する。完全に緻密な材料に応力を加えて変形させても体積は一定なので、 ν は0.5である。圧縮応力により多孔体が収縮できるとき、 ν は0.5よりも小さい。一般的に σ^s 、 E 、 ν 等の巨視的パラメータは相対密度とともに増加するが、その挙動は原料の種類、成形法、焼結助剤、焼結温度、焼結中の粒成長に影響される。さまざまな原料粉体に対して巨視的パラメータを実験的に決定する必要があるが、これには多大の労力を要することが問題点である。

1.3 異方性を考慮した焼結の連続体力学

巨視的な収縮挙動は相対密度だけでなく、粒子スケールの局所構造に依存する。つまり、原料粉体の形状や粉体成形プロセスによる初期粒子配置によって焼結挙動は大きく影響される。ところが、粒子は不規則な形状をしており、しばしばプレス成形、射出成形、鋳込み成形などの粉体成形の際に粒子配向がおこる。たいていの場合、収縮は完全に等方的でなく、実は異方的である¹¹⁾。また、拘束焼結や共焼結では焼結中に部材内部に発生する応力によって微構造が異方的に変化する。2000年代の半ばには焼結の連続体力学に異方性を取り入れることの必要性が認識されるようになった^{8,12)}。異方性をとり入れた焼結の構成方程式は以下のように表される⁴⁾。

Fig. 3 Comparison of measured viscous Poisson's ratio with those predicted by theoretical models²⁵⁾. Filled circles show Zuo et al.'s experimental results for Al_2O_3 at 1250°C ¹⁰⁾.

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^s + C_{ijk} \dot{\epsilon}_{km} \quad (5)$$

ここで、添字の和に関する縮約記法を用いた。\$C_{ijk}\$は粘性テンソル、\$\sigma_{ij}^s\$は焼結応力テンソルである。マトリックス表示では次のようになる。

$$\sigma_i = \sigma_i^s + C_{ij} \dot{\epsilon}_j \quad (6)$$

ここで、添字を以下のように置き換えた \$11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, (23, 32) \rightarrow 4, (13, 31) \rightarrow 5, (12, 21) \rightarrow 6\$。

(6) 式は以下のようにも変換できる¹³⁾。

$$\dot{\epsilon}_i = \dot{\epsilon}_i^f + S_{ij} \sigma_j \quad (7)$$

ここで、\$S_{ij}\$は粘性コンプライアンステンソル、\$\dot{\epsilon}_i^f\$は自由焼結ひずみ速度である。粘性テンソルと粘性コンプライアンステンソルとの間には \$S_{ij} = C_{jk} = C_{ij} S_{jk} = \delta_{jk}\$ の関係がある。自由焼結ひずみ速度は焼結応力により決定される。

$$\dot{\epsilon}_i^f = -S_{ij} \sigma_j^s \quad (8)$$

Bordia ら¹²⁾は \$i, j = 1, 2, 3\$ に対して (7) 式を以下のように表した。

$$\dot{\epsilon}_i = \dot{\epsilon}_i^f + \frac{\sigma_i}{E_i} - \frac{\nu_{ji}}{E_j} \sigma_j \quad (9)$$

ここで、粘性コンプライアンスと一軸粘性係数、粘性ポアソン比との間には以下の関係がある。

$$\text{一軸粘性係数} \quad E_i = 1/S_{ii} \quad (10)$$

$$\text{粘性ポアソン比} \quad \nu_{ji} = -S_{ij}/S_{ii} \quad (i \neq j) \quad (11)$$

以上のような構成方程式を用いれば、拘束焼結における異方的収縮などの複雑な問題を解析できる。ただし、現状では、焼結鍛造試験により実験的にすべてのパラメータを決定することは不可能である。異方的パラメータの簡便な測定技術を開発することが今後の課題である。

次節以降では微構造に関する知識をもとに構成方程式における異方性パラメータを理論的に推定する手法について述べる。

2 ミクロスケールの焼結力学

2.1 焼結の運動方程式

焼結の巨視的収縮は粉末成形体の微視的な構造に影響される。古典的な教科書では、ミクロスケールでの焼結は「粒子間の結合の形成」と定義され、2球粒子焼結モデルでのネック成長が解析されてきた¹²⁾。ここでは、ミクロスケールの収縮の熱力学的駆動力が「焼結力」であり、力に対する応答として焼結を理解できることを示す。

2つの球粒子が接触して、粒界拡散と表面拡散によって焼結することを考える。2粒子が焼結するとき、Fig. 4に示すように粒界には応力分布による化学ポテンシャルの勾配が生じ、ネック表面で生成した空孔が粒界に沿って拡散する。空孔は、結晶粒が相互に近づくことによって粒界で消失する。粒子間距離の収縮速度 \$\dot{u}_i\$ は以下の焼結の運動方程式で表される^{4,14-16)}。

$$\dot{u}_i = -F_i^s / K' \quad (12)$$

$$K' = \pi x^4 k T / 8 \Omega \delta D_{gb} \quad (13)$$

$$F_i^s = (\gamma_s \kappa_{neck} - \bar{\sigma}) A_{gb} n_i \quad (14)$$

ただし、\$\gamma_s\$は表面エネルギー、\$\Omega\$は原子体積、\$k\$はボルツマン定数、\$T\$は絶対温度、\$n_i\$は粒界の単位法線ベクトルである。有効粘性係数 \$K'\$ はネック半径 \$x\$ の4乗に比例し、粒界拡散係数 \$\delta D_{gb}\$ に反比例する。(14)式に示すとおり、焼結力 \$F_i^s\$ は、ネック表面の曲率 \$\kappa_{neck}\$ による引張応力 \$\gamma_s \kappa_{neck}\$ と粒界の平均圧縮応力 \$\bar{\sigma} = 2\gamma_s \sin(\psi/2)/x\$ との差から生じ、粒界面積 \$A_{gb} = \pi x^2\$ に比例する。ここで \$\psi\$ は2面角であり、粒界エネルギー \$\gamma_{gb}\$ と表面エネルギーの比で与えられる (\$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos(\psi/2)\$)。

2.2 離散要素法

焼結では非常に膨大な数の粒子が相互作用する。あるひとつの粒子に着目すると、その粒子の粒界には隣接粒子から焼結力が働いている。それぞれの粒子の運動は、それらの焼結力に対する応答のベクトル和であるから、分子動力学で原子集団の挙動を予測するのと同様に、焼結における粒子集団の収縮をシミュレートできる。この方法は離散要素法 (Discrete Element Method, DEM) と呼ばれる。例えば、Fig. 1 (b) のような薄膜の焼結において個々の粒子運動を追跡することによって、基板との間にクラックが生じて剥離が起こる様子を再現できる¹⁷⁾。DEM法では巨視的な構成方程式や異方的パラメータを考えなくても、粒子間に作用する焼結力だけから複雑な焼結挙動を解析できる。

Fig. 5には2つの球粒子の焼結における焼結力をネック半径の関数として示した¹⁶⁾。この場合、焼結力はあるネック半径で最大となり、さらに焼結が進行するにつれて減少し、平衡形状に到達すると焼結力がゼロとなり、収縮は停止する。Martin ら¹⁸⁾は焼結力がネック半径によらずほぼ一定であると仮定してDEMシミュレーションを行った。彼らのモデルは2球粒子間の焼結力を定数で近似したものに対応する。一方、Henrich ら¹⁹⁾は開気孔構造をもち、隣接粒子の配位数 \$Z\$ が8である粒子の焼結力にもとづいてシミュレーションを行った。より精度の高いDEMシミュレーションのためには、多数の粒子間の相互作用まで含めた焼結力の解析が必要である。

Fig. 4 Stress distribution at grain boundary in sintering of two particles by grain diffusion.

Fig. 5 Comparison of the sintering force vs. neck radius for various models¹⁶⁾.

3 マルチスケールの焼結力学

粒子スケールの構造や力学をもとに巨視的挙動を理論的に予測できる。理解を容易にするために、中期焼結における微構造を Fig. 6 に示すような表面曲率が一定の開気孔構造で近似したモデル^{15,20-23)} を例にとって説明する。体積要素の辺の長さ a, b, c を変えることにより異方的な組織を表すことができる。局所的な構造は粒子の配位数 Z で区別できる。

3.1 焼結応力

Svoboda ら²⁰⁾ は、ある粒子のすべての粒界面に作用する焼結力ベクトルの総和から、焼結応力テンソルを定義した。

$$\sigma_{ij}^s = F_i^s / A_j \quad (15)$$

ここで、 A_j は Ox_j 軸に垂直な面の面積、 F_i はこの面に作用する焼結力ベクトルの Ox_i 軸方向の成分である。

一方、ある体積要素 V に作用する焼結力の平均をとることによって、焼結応力テンソルを表面曲率 κ で表わせる²²⁾。

$$\sigma_{ij}^s = \frac{\gamma_s \kappa}{V^*} \delta_{ij} + \frac{1}{V} \left\{ \int_{A_s} \gamma_s (\delta_{ij} - n_i n_j) da + \int_{A_{gb}} \gamma_{gb} (\delta_{ij} - n_i n_j) da \right\} \quad (16)$$

ここで、 $V^* = 1/\rho$ は比体積で相対密度の逆数、 n_i は表面の単位法線ベクトル、右辺第 2 項のブラケットの中は表面エネルギーテンソルと粒界エネルギーテンソルである。ここでは球形ポアの表面曲率の符号を正と定義した。

焼結応力テンソルの静水圧成分は次式で与えられる²³⁾。

$$\sigma^s = \frac{\sigma_{ii}^s}{3} = \frac{\gamma_s \kappa}{V^*} + \frac{2E}{3V} \quad (17)$$

ここで、 $E = \gamma_s A_s + \gamma_{gb} A_{gb}$ は表面エネルギーと粒界エネルギーの総和である。右辺第 2 項は系のエネルギーを体積で割ったもので、Laplace 応力に対応する。静水圧成分 σ^s は焼結における体積収縮、偏差成分 $\sigma_i - \sigma^s$ は異方的変形の熱力学的駆動力となる。

異方的な微構造をもつ多孔体の例として、面心正方対称構造の場合の焼結応力テンソルの成分を単位格子の軸比 c/a の関数として Fig. 7 に示した¹³⁾。 $c/a = 1$ の場合、焼結応力は等方的であるが、 c/a が 1 からずれるに従い偏差成分が増加する。焼結応力テンソルの偏差成分は粒子をより等軸形状に近づける方向に作用する。

3.2 粘性テンソル

一般に 2 つの粒子が相互運動すると、相対速度は粒界に垂直な成分と平行な成分に分解できる。粒界に垂直な運動は焼結力により生じ、(12) 式で記述できる。粒界に粒界に平行な運動、つまり、粒界すべりに要するせん断応力はせん断ひずみ速度と粒界の微視的な粘性係数 η に比例する。Riedel⁴⁾ らはひとつの粒子当たりの微視的なエネルギー散逸と巨視的な変形が行う仕事が等しいとして構成方程式(5)式を導出し、粘性テンソル C_{ijkl} を微視的な粒子配置の構造をもとに決定した。

彼らの方法は異方的な組織に応用できる^{13,24,25)}。等方組織の場合独立な粘性テンソル成分は 2 個であるが、立方対称の場合 3 個、横等方性の場合 5 個、正方対称では 6 個となる。Fig. 8 に正方対称な局所構造に対する粘性テンソル成分を相対密度の関数として示した¹³⁾。図中に示すように相対密度とともに

Fig. 6 Local arrangements of particles in open pore structures. (a) simple lattice, Coordination number $Z=6$, (b) body-centered lattice, $Z=8$, (c) face-centered lattice, $Z=12$. The Bravais lattices are formed with the particle centers²²⁾.

Fig. 7 Sintering stresses σ_i^s for tetragonal structures as a function of the axial ratio c/a ¹³⁾.

Fig. 8 Viscosity tensor C_{ij} as a function of the relative density¹³⁾.

粒界面積は増加する。粘性テンソルは粒界面積の自乗に比例するので、相対密度とともに増加する。焼結のひずみ速度は焼結応力と粘性テンソルから (5) 式により計算できる。

異方的な収縮は、焼結応力テンソルよりも、粘性テンソルの異方性に強く支配される。異方的な収縮は微構造がより等方的となる方向に起こる²⁴⁾。

3.3 等方組織の粘性係数

立方対称組織の粘性テンソルをあらゆる方向から平均化することによって、ランダムな等方組織の粘性係数を推測できる。Fig. 3 には C_{ij} を平均化した Voigt モデルと、 S_{ij} を平均化した Reuss モデル、及び、楕円体粒子集合体を仮定したセル

Fig. 9 Sintering of a constrained thin film on rigid substrate¹³⁾.

フコンシステントモデルから予測される粘性ポアソン比を示した²⁵⁾。セルフコンシステントモデルからの予想値は実測値と良い一致を示した。

4 拘束焼結における異方的微構造形成

焼結のマルチスケールモデルの有用性を示す例として、剛体基板上的の多孔質薄膜の拘束焼結について考える (Fig. 9)。薄膜は $x_1 - x_2$ 面内の収縮が基板から拘束 ($\dot{\epsilon}_1 = \dot{\epsilon}_2 = 0$) されるので、薄膜内には面内応力 ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma^\infty$) が発生する。(7), (8) 式より面内応力は焼結応力の関数となる¹³⁾。

$$\sigma^\infty = \sigma_1^s + \frac{S_{13}}{S_{11} + S_{12}} \sigma_3^s \quad (18)$$

面内応力は引張りであり、薄膜の緻密化を阻害する。拘束された薄膜の厚さ方向のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_3^{constr}$ は、拘束されない場合のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_3^f$ と異なる。

$$\dot{\epsilon}_3^{constr} = \dot{\epsilon}_3^f + 2S_{13}\sigma^\infty \quad (19)$$

$$\dot{\epsilon}_3^f = -2S_{13}\sigma_1^s - S_{33}\sigma_3^s \quad (20)$$

この異方的な収縮のために薄膜内部の微構造自体も焼結とともに異方的となる。Fig. 9 には薄膜の異方的微構造形成まで考慮した際の緻密化曲線を点線で示した¹³⁾。自由焼結の場合の曲線 (実線) と比較すると、拘束により緻密化が著しく抑制されることがわかる。破線は拘束焼結においても微構造は等方性を保つと仮定した場合の緻密化曲線である。実際には異方的微構造形成のために、密度は等方モデルから予測されるよりも低くなる。この結論は実験的に観察された結果と良い一致を示す。

Fig. 10 には時間とともに薄膜中の微構造の異方性が発達する様子を示す。体積要素の軸比 c/a は緻密化とともに 1 から 0.8 まで減少する。焼結応力 σ_1^s と面内応力 σ^∞ が緻密化の進行とともに、どのように増加するかを予測できる。

Fig. 10 Formation of anisotropic microstructure in constrained sintering of thin film¹³⁾.

5 おわりに

焼結力学のマルチスケールモデルは、拘束焼結のような複雑な焼結現象の実験結果を解釈する上で強力な道具となる。ここで紹介した理論体系は微構造がいかに異方的な収縮挙動に影響するかを明らかにした。現実の焼結では、特に後期段階で粒成長がおこる。粒成長挙動がわかっていれば、その影響を理論モデルに取り込んで、さらに拡張することも可能である。このような理論は、焼結においてどのような要因を制御することが重要なのかを判断するための指針を与える。しかしながら、当然のことではあるが、理論から導かれる洞察が正しいかどうかは、常に実験によって検証していく必要がある。

文 献

- 1) W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann: Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1976).
- 2) R.M. German: Sintering Theory and Practice, Wiley, New York, (1996).
- 3) R.K. Bordia, G.W. Scherer: "On Constrained Sintering-I. Constitutive Model for Sintering Particle Packings", Acta Metall. Mater., **36**(1988)2393-2397.
- 4) H. Riedel, H. Zipse, 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.
- 5) A.C.F. Cocks: "The Structure of Constitutive Laws for the Sintering of Fine Grained Materials", Acta Metall. Mater., **42**(1994)2191-2210.
- 6) K. Shinagawa: "Finite Element Simulation of Sintering Process (Microscopic Modelling of Powder Compacts and Constitutive Equation for Sintering)", JSME Int.J., Ser. A, **39**(1996)565-

- 572.
- 7) E.A. Olevsky: "Theory of Sintering: from Discrete to Continuum", Mater. Sci. Eng. R, **23**(1998)41-100.
- 8) D.J. Green, O. Guillon, J. Rödel: "Constrained Sintering: A Delicate Balance of Scales", J. Euro. Ceram. Soc., **28**(2008)1451-1466.
- 9) T. Kraft, H. Riedel: "Numerical Simulation of Solid State Sintering; Model and Application", J. Euro. Ceram. Soc., **24**(2004)345-361.
- 10) R. Zuo, E. Aulbach, J. Rödel: "Viscous Poisson's Coefficient Determined by Discontinuous Hot Forging", J. Mater. Res., **18**(2003)2170-2176.
- 11) A. Shui, Z. Kato, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu: "Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compacts", J. Euro. Ceram. Soc., **22**(2002)311-316.
- 12) R.K. Bordia, R. Zuo, O. Guillon, S.M. Salamone, J. Rödel: "Anisotropic Constitutive Laws for Sintering Bodies", Acta Mater., **54**(2006)111-118.
- 13) F. Wakai, R.K. Bordia: "Microstructural Evolution and Anisotropic Shrinkage in Constrained Sintering and Sinter Forging", J. Am. Ceram. Soc., **95**(2012)2389-2397.
- 14) D.L. Johnson: "New Method of Obtaining Volume, Grain-Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data", J. Appl. Phys., **40**(1969)192-200.
- 15) W. Beere: "The Second Stage Sintering Kinetics of Powder Compacts", Acta Metall., **23**(1975)139-145.
- 16) F. Wakai, K.A. Brakke: "Mechanics of Sintering for Coupled Grain Boundary and Surface Diffusion", Acta Mater., **59**(2011)5379-5387.
- 17) T. Rasp, C. Jamin, A. Wonisch, T. Kraft, O. Guillon: "Shape Distortion and Delamination During Constrained Sintering of Ceramic Stripes: Discrete Element Simulations and Experiments", J. Am. Ceram. Soc., **95**(2012)586-592.
- 18) C.L. Martin, R.K. Bordia: "The effect of a substrate on the sintering of constrained films", Acta Mater., **57**(2009)549-558.
- 19) B. Henrich, A. Wonisch, T. Kraft, M. Moseler, H. Riedel: Acta Mater., **55**(2007)753-762.
- 20) J. Svoboda, H. Riedel, H. Zipse: "Equilibrium Pore Surfaces, Sintering Stresses and Constitutive Equations for the Intermediate and Late Stages of Sintering-I. Computation of Equilibrium Surfaces", Acta Mater., **42**(1994)435-443.
- 21) K. Shinagawa: "Micromechanical modeling of viscous sintering and a constitutive equation with sintering stress", Comp. Mater. Sci., **13**(1999)276-285.
- 22) F. Wakai, Y. Shinoda: "Anisotropic Sintering Stress for Sintering of Particles Arranged in Orthotropic Symmetry", Acta Mater., **57**(2009)3955-3964.
- 23) F. Wakai, Y. Shinoda, T. Akatsu: "Methods to Calculate

- Sintering Stress of Porous Materials in Equilibrium", *Acta Mater.*, **52**(2004)5621-5631.
- 24) F. Wakai, T. Akatsu: "Anisotropic Viscosities and Shrinkage Rates in Sintering of Particles Arranged in a Simple Orthorhombic Structure", *Acta Mater.*, **58**(2010)1921-1929.
- 25) F. Wakai, Z.S. Nikolić: "Effect of Grain Boundary Sliding on Shear Viscosity and Viscous Poisson's Ratio in Macroscopic Shrinkage during Sintering", *Acta Mater.*, **59**(2011)774-784.