研究論文

モンテカルロ法による液相存在下の焼結の計算機シミュレーション

松本 修次^{1,2*}, 松原 秀彰^{1,4}, 清水 正義³, 野村 浩⁴

¹ 東北大学大学院環境科学研究科, 〒980-0845 仙台市青葉区荒巻字青葉 468-1.

² (株)村田製作所, 〒617-8555 長岡京市東神足 1-10-1.

³ (株)みどりの素材研究所, 〒511-0867 桑名市陽だまりの丘 7-1005.

⁴ (一財)ファインセラミックスセンター, 〒456-8567 名古屋市熱田区六野 2-4-1.

Computer Simulation for Sintering under the Presence of Liquid Phase by Monte Carlo Method

Shuji MATSUMOTO^{1,2*}, Hideaki MATSUBARA^{1,4}, Masayoshi SHIMIZU³ and Hiroshi NOMURA⁴

¹ Graduate Schools of Environmental Studies Tohoku University, 468-1 Aramaki-aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-0845, Japan.

² Murata Manufacturing Co. LTD., 1-10-1 Higashikotari, Nagaokakyo 617-8555, Japan.

³ Green Material Research Institute Co. LTD., 7-1005 Hidamarinooka, Kuwana 511-0867, Japan.

⁴ Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya 456-8587, Japan.

Received December 17, 2018; Revised January 20, 2019; Accepted January 23, 2019

ABSTRACT

The simulation for liquid phase sintering has been newly developed by Monte Carlo method. The basic three mechanisms in liquid phase sintering, namely (1) liquid wetting on solid surface, (2) rearrangement of solid particle by capillary force of liquid, (3) growth of solid particles by solution-precipitation through liquid phase (Ostwald ripening), have been introduced in the simulation. The liquid wetting on a solid plane or solid particle surface progressed more easily as decreasing the energy between solid and liquid (γ_{SL}). The introduction of rearrangement into the simulation brought the result that relative density increased with decreasing γ_{SL} and pores remained. The introduction of Ostwald ripening in addition to liquid wetting and rearrangement produced the result that relative density increased on the whole and the effect of γ_{SL} became clear. The simulation including Ostwald ripening was able to demonstrate clearly and continuously the influence of γ_{SL} on growth and contiguity of solid particles.

KEY WORDS

liquid phase sintering, computer simulation, Monte Carlo, Ostwald ripening, Potts model

1 緒 言

固相粒子（粉末）の他に液相が一部に存在する状態での焼結現象を、略して液相焼結と呼ぶのが通例となっている。液相焼結は、固相状態の焼結（固相焼結）に比べて、粉末成形体の緻密化が促進されることから、電子材料、工具材料をはじめとした多くの焼結材料に応用される。液相焼結の基礎研究もこれまで数多くなされ、Kingery¹⁾, Petzow^{2,3)}, German⁴⁾などの焼結の著名な研究者によって液相焼結の機構や技術が体系化されている。固相焼結の最も単純な理解は、固相状態の物質移動（主に拡散）による粒子の焼結と粒界の移動（粒成長）である^{5,6)}。これに対して、液相焼結の基本的な機構は、①液相の固相表面の濡れ、②液相の毛細管力による固相粒子

の再配列、③固相粒子の液相への溶解・再析出による粒成長（Ostwald成長）、からなると理解される¹⁻⁶⁾。固相焼結と液相焼結は、粉末の焼結という現象や駆動力（表面エネルギー）などは共通しているが、物質移動の機構は根本的に異なっていると考えてよい。

最近、新しい材料設計手法としてコンピュータシミュレーションが注目されつつあり、焼結材料への適用も進められている⁵⁻⁸⁾。分子動力学（MD）法は、焼結材料の粒界、表面などのエネルギーや拡散などを取り扱うことが可能であるが⁸⁻¹¹⁾、取り扱える大きさ（原子数等）や時間（焼結の時間など）に大きな制限がある。有限要素法（FEM）は、そのような制限はないが、焼結材料の組織（ μm オーダーなど）を取り扱うことが困難である。モンテカルロ（MC）法は、MD法とFEMのいわば中間的な計算手法として位置づけら

* Corresponding author, E-mail: matumoto@murata.com

れる⁵⁻⁸⁾。AndersonらはPotts modelを用いたMC法による粒成長のシミュレーションを報告している¹²⁾。MC法では、エネルギー減少の確率過程に基づいて、原子・分子の集合体を単位セルとして動かしている。MC法では、MD法では困難であった大量の物質移動と長い時間を取り扱うことが可能であり、かつFEMでは困難な μm オーダーの材料組織を取り扱うことができる⁵⁻⁸⁾。筆者らはMC法による焼結・粒成長シミュレーションを開発し、固相焼結、粒成長、Ostwald成長などの組織形成過程の解析等の研究成果を報告している⁵⁻¹⁹⁾。

Tikareらも固相焼結やOstwald成長についてMCシミュレーション研究の成果を報告している²⁰⁻²²⁾。液相焼結のMCシミュレーションとしては、Leeらの報告²³⁾がなされているが、液相焼結の最も基本となる機構（とくに①と②）について十分な検討が行われていない。要するに、これまでのMCシミュレーション研究ではいまだ本格的に液相焼結を取り扱っている報告はないと判断される。

そこで本研究では、液相焼結のMCシミュレーション技術を新たに開発し、上記の液相焼結の基本的な機構について、①～③について詳しく解析することとした。液相焼結に関係した重要なパラメータ（因子）として、固相／液相界面エネルギー、固相粒子の再配列、Ostwald成長、固相粒子の大きさなどの影響を解析した。そして本研究で開発したMCシミュレーションが液相焼結プロセスの設計ツールとして有効かどうかを検討・考察した。

2 方 法

2.1 計算セル（格子）および初期組織の作成法

1個のセルは6個の最近接セルを持ち、これらのセルに固相、液相、気相（気孔）のセルを割り当てる。固相の場合には結晶方位を示す指数（Q）を与えるが、本研究では64とした。異相の界面には過剰エネルギー（ γ ）を設定する。異なったQの固相界面では γ_{GB} を与える。固相と液相間では γ_{SL} 、固相と気孔間では γ_{SV} 、液相と気孔間では γ_{LV} である。

初期構造としてFig. 1に示す3種の構造を準備した。黒色の部分が液相であり、灰色が固相である。周りの白い部分は気孔である。(a)は固相表面上の液相の濡れを評価するための構造である。液相の直径は24セルである。(b)は固相粒子表面上の液相の濡れおよび粒子再配列による緻密化を評価するための構造であり、計算セル全体のサイズは 200×200 で

Fig. 1 Initial structures for simulations. (a) wetting of a liquid particle (phase) on a solid plane, (b) solid particles (gray) with the diameter of 12 cells and liquid particles (black). (c) solid particles with the diameter of 3 cells and liquid particles.

ある。既報¹⁸⁾と同様に、これらのセルのうち、外側の5セルは外側の空間（気孔と同種）とし、それより内側の 190×190 セルに対して固相と気孔のセルを割り当てた。固相粒子の平均粒径は12セル、液相粒子の粒径は5セル、液相の比率は20%、気孔率は30%とした。(c)はOstwald成長を評価するための構造であり、計算セル全体のサイズは 200×200 である。外側の5セルの取扱については(b)と同様である。固相粒子の平均粒径は3セル液相粒子の粒径は1セル、液相の比率は20%、気孔率は30%とした。

2.2 演算法

(1) 液相の濡れ

固相粒子と液相および固相を含むMCシミュレーションでは、液相のセルと気孔のセルを交換するアルゴリズムにより固相表面への濡れを再現する。ランダムに選択されたセルが液相で、かつそのセルを起点としてランダムに選択された方向に液相表面が存在する場合、液相拡散の試行に入る。液相は液相表面または固相表面を移動し、1/2の確率で停止するか移動を続けるかを決め、停止する場合には気孔セルと自身を交換する。そして、全系のエネルギー変化より試行の成否が判定される。選択されたセルが気孔でかつ周囲の6セルのうちいずれかが液相の場合、気孔は液相中をランダムウォークし、別の気孔に行き当たるとその気孔に隣接する液相セルと自身を交換し、全系のエネルギー変化より試行の成否が判定される。

(2) 固相粒子の再配列

ランダムに選択されたセルとその隣接セルの組み合わせが気孔と液相の場合、気孔から液相を結んだ方向に、計算セル全体の最表面まで到達する直線を仮定する。その直線が通過するすべての粒子全体を気孔方向に1セル分移動させる。他の固相粒子により移動できない場合は、その粒子についてのみ移動は行わない。固相粒子が移動する場合には液相セルは固相粒子と反対側に移動させる。さらに選択された気孔と最外の液相を交換することにより内部の気孔を消滅させた構造について、その交換によるエネルギー変化より試行の成否が判定される。

(3) 液相存在下の固相粒子の成長

この過程（機構）のアルゴリズムは既報^{7,8,13-16)}とほぼ同様の内容である。要点をあらためて記述すると以下ようになる。ランダムに選択されたセルとその隣接セルの組み合わせが固相と液相の場合、固相は液相と交換される。固相は液相中をランダムウォークし、別の固相に行き当たるとその固相に隣接する液相セルと自身を交換する。その際、ランダムウォークした固相セルの結晶方位Qは、行き当たった固相セルのQと同値とされる。その交換によるエネルギー変化より試行の成否が判定される。液相の濡れ、固相粒子の再配列、液相存在下の固相粒子の成長の試行を始める際の頻度（frequency）因子をそれぞれ F_{phd} 、 F_{lhd} 、 F_{ra} 、 F_{ost} とする。これらの値はいずれも0～1の間の値を取ることが可能である。 F_{phd} 、 F_{lhd} 、 F_{ra} 、 F_{ost} の値は0.5、0.5、0および0.05、0.5とした。計算のステップ数はMonte Carlo Step（MCS）によって表わ

Table 1 Simulation conditions concerning calculation size, the initial configuration, energy values, frequency factors.

Size of Simulation Box : 200 × 200 cells
Initial Size of Solid, Liquid and Pores : 190 × 190 cells
Calculation area of Relative Density : 114 × 114 cells
Initial Grain Diameters ($D_{s,0}$) : 12, 3 cells
Fraction of Pores ($f_{v,0}$) : 30%
Fraction of Liquid ($f_{l,0}$) : 14%
Number of Crystal Orientations (Q) : 64
Boundary Energy (γ_{GB}) : 1.0
Surface Energy of Solid (γ_{SV}) : 1.4
Surface Energy of Liquid (γ_{LV}) : 0.5
Interface Energy of Solid and Liquid (γ_{SL}) : 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.1, 1.3, 1.6
Frequency Factor for Rearrangement (F_{ra}) : 0, 0.05
Frequency Factor for Pore High Diffusion (F_{phd}) : 0.5
Frequency Factor for Liquid High Diffusion (F_{lhd}) : 0.5
Frequency Factor for Ostwald Ripening (F_{ost}) : 0, 0.5
Monte Carlo Steps (MCS) : 0-20000

される。1MCS とは上記の物質移動の試行回数が成功・失敗を問わず計算セルの総数となったことを意味する。MCS は時間に対応した尺度と考えることができる。Table 1 には計算セル条件、過剰エネルギー、頻度因子、計算 MCS などの条件をまとめた。

2.3 計算結果の解析法

計算結果の解析は主に相対密度の算出を行った。200 × 200 の計算セルの内部 114 × 114 セル内の固相および液相と気孔との比率より求めた。また固相同士の接触率 (C_{ss}) を次式に基づいてシミュレーション結果から求めた。

$$C_{ss} = \frac{2N_{ss}}{2N_{ss} + N_{sl}} \quad (1)$$

ここで N_{ss} , N_{sl} はそれぞれ固相/固相粒界、固相/液相界面と任意直線の交差数を表す。

3 結 果

3.1 液相の濡れ

Fig. 2 には γ_{SL} を 0.3 とした場合について、液相の固相への濡れの様子をシミュレーションした結果を示す。これより、MCS の増加とともに液相が固相に濡れ広がっていくことがわかる。少し詳細に見ると、液相は形を崩しながら固相表面にまず 1 セル分が濡れていき、さらに 1 セル分の液相が固相表面に濡れが広がるとともに、すでに広がった液相セルの上にさらにもう 1 セル分の液相が移動 (拡散) するという変化になっている。Fig. 3 は γ_{SL} の違いによる濡れ広がり方を比較した結果である。 γ_{SL} が 0.3~0.8 では濡れ広がり、いわゆる接触角は 0° と見なせる。ただし、 γ_{SL} が大きくなるほど濡れ広がる速度が変化している。 γ_{SL} が 1.0 から 1.3 までは接触角が 60° となり、 γ_{SL} が 1.6 以上になると接触角が 120° になる。

Fig. 4 には平均粒径が 12 セルの固相粒子 (位置は固定) に $\gamma_{SL} = 0.5$ の液相が濡れ広がる様子をシミュレーションした結果を示す。まず、初期組織 (Fig. 1) と比較すると、液相

Fig. 2 Simulation by using Fig. 1 (a) for wetting of a liquid on a solid plane as a function of MCS. The value of γ_{SL} is 0.3. (a) 50MCS, (b) 500MCS, (c) 1000MCS, (d) 5000MCS, (e) 10000MCS, (f) 15000MCS.

Fig. 3 Simulation for wetting of a liquid phase on a solid plane as a function of γ_{SL} at the constant step (20000 MCS). (a) $\gamma_{SL} = 0.3$, (b) 0.5, (c) 0.8, (d) 1.0, (e) 1.3, (f) 1.6. MCS.

Fig. 4 Simulation by using Fig. 1 (b) for wetting of liquid phase on solid particles as a function of MCS. The value of γ_{SL} is 0.5. (a) 10MCS, (b) 50MCS, (c) 100MCS, (d) 1000MCS.

の粒子の形が崩れ、固相の粒子の表面に濡れて広がっていく様子がわかる。そして、MCS が増大するに従って、液相がつながる場所や、逆に液相が行きわたらない場所 (固相粒子) も存在することもわかる。Fig. 5 には固相粒子への液相の濡れ広がり方に及ぼす γ_{SL} の影響を示す。ここで MCS は 20000MCS と一定としている。 γ_{SL} が小さいほど液相が濡れ広がりやすく、0.3 の場合は固相粒子表面のすべてが液相で濡れている。 γ_{SL} が大きくなると表面を覆うよりも液相がまとまるように存在することがわかる。Fig. 6 には、Fig. 4, 5 の結果を用いて、固相と気孔がなす界面 (すなわち固相表面) の数を MCS との関係で示す。この界面が少ないほど固相表面が液相に覆われていることになる。界面数は、MCS 初期の段階で大きく減少し、 γ_{SL} が小さいほど減少率が大きく、500MCS 以上ではほとんど変化しないことがわかる。

3.2 粒子の再配列による緻密化

Fig. 7 には $\gamma_{SL} = 0.5$ の場合について、液相の濡れとともに、粒子再配列を導入して計算した結果を示す。なおここで付記すると、固相粒子は形状変化が起こらない設定である。この

Fig. 5 Simulation for wetting of liquid phase on solid particles as a function of γ_{SL} at 1000MCS. (a) $\gamma_{SL} = 0.3$, (b) 0.8, (c) 1.0, (d) 1.3.

Fig. 6 Number of solid/pore interfaces – MCS curves for the simulations of Figs. 4 and 5.

Fig. 7 Simulation by using Fig. 1 (c) and by introducing rearrangement of the solid particle as well as liquid wetting as a function of MCS. The value of γ_{SL} is 0.5. (a) 10MCS, (b) 50MCS, (c) 100MCS, (d) 1000MCS.

ことは固相に関する物質移動が起こらない条件であることを意味する。粒子再配列の導入により、粒子が液相に濡れるとともに固相粒子の距離が減少することがよくわかる。そして、その結果として気孔が減少する、すなわち緻密化が進行することが示される。なお Fig. 7 (a) において気孔中に小さな液相粒子が見えるが、シミュレーションの初期過程では粒子の再配列が活発に起こるので、液相セルが固相から離れる場合があるためである。Fig. 8 には、液相濡れと再配列を導入した計算結果に及ぼす γ_{SL} の影響を示す。ここで MCS は

Fig. 8 Simulation by introducing rearrangement of the solid particle as well as liquid wetting as a function of γ_{SL} at 1000MCS. (a) $\gamma_{SL} = 0.3$, (b) 0.8, (c) 1.0, (d) 1.3.

Fig. 9 Relative density (area ratio) – MCS curves for the simulations of Figs. 7 and 8.

Fig. 10 Simulation by using Fig. 1(c) and by introducing Ostwald ripening in addition to liquid wetting and rearrangement as a function of MCS. The value of γ_{SL} is 0.5. (a) 10MCS, (b) 50MCS, (c) 100MCS, (d) 1000MCS.

1000MCS と一定としている。 γ_{SL} が小さい方が、気孔の大きさが小さく、かつ気孔の量が少なくなっているのがわかる。Fig. 9 には、Fig. 7 および 8 の結果について、相対密度（面積率）を MCS との関係で示す。 γ_{SL} が小さい方が相対密度は増加することがわかる。しかし、MCS を長くしても相対密度は 100% に達せず、若干の気孔が残ることがわかる。

3.3 Ostwald 成長の影響

Fig. 10 には、 $\gamma_{SL} = 0.5$ としたときについて、Ostwald 成長のプロセスを、液相濡れと粒子再配列とともに導入して計

Fig. 11 Simulation by introducing Ostwald ripening in addition to liquid wetting and rearrangement as a function of γ_{SL} at 1000MCS. (a) $\gamma_{SL} = 0.3$, (b) 0.8, (c) 1.0, (d) 1.3.

Fig. 12 Relative density – MCS curves for the simulations of Figs. 10 and 11.

算を行った結果を MCS との関係で示す。これよりまず MCS 増加とともに粒子が成長していることがわかる。そして、Ostwald 成長を導入すると、しない場合 (Fig. 7 と 8) に比べて、気孔の量が少なくなり、より緻密化が進行することが注目される。Fig. 11 には、Ostwald 成長を導入して計算した結果に及ぼす γ_{SL} の影響を示す。ここで MCS は 1000MCS と一定としている。これより、 γ_{SL} が小さい方が気孔が少なくなり緻密化が進んでいること、粒径が増大していることがわかる。また γ_{SL} が小さい場合には液相が薄く存在するが、 γ_{SL} が大きいと液相のかたまりが生じていることもわかる。Fig. 12 には、Fig. 10, 11 の結果について、相対密度を MCS との関係を示す。相対密度が初期に急激に上昇すること、 γ_{SL} が小さいほど相対密度が大きくなることは、Fig. 9 と同様である。しかし、Fig. 9 と Fig. 12 を比べると、Ostwald 成長を導入することにより、相対密度が全体的に上昇し、 γ_{SL} が小さい方が相対密度上昇が顕著となっていることがわかり、注目される結果である。

Fig. 13 には、Fig. 10, 11 の結果について、固相粒子の平均粒径を MCS との関係を示す。粒径は MCS と共に増加し、 γ_{SL} が小さいほど粒径が大きくなることがわかる。

Fig. 14 には、Fig. 7, 8, 10, 11 の結果を用いて、固相粒子の接触率 (C_{SS}) を MCS との関係で示す。ここで、Fig. 14 (a) は液相濡れと再配列を導入した場合 (Ostwald 成長は導入しない場合) の結果であり、(b) は液相濡れ、再配列、Ostwald

Fig. 13 Particle size (diameter) – MCS curves for the simulations of Figs. 10 and 11.

Fig. 14 Contiguity (C_{SS}) – MCS curves. (a) simulation by introducing rearrangement of the solid particle and liquid wetting in Figs. 7 and 8, (b) simulation by introducing Ostwald ripening in addition to liquid wetting and rearrangement in Figs. 10 and 11.

成長のすべてを導入した場合の結果である。(a) の Ostwald 成長がない場合は、 C_{SS} は MCS と共に急激に上昇し、かつ γ_{SL} が大きいほうが C_{SS} はやや高くなることがわかる。他方、(b) の Ostwald 成長がある場合は、(a) とは逆に MCS が増加すると C_{SS} は低下することがわかる。また、(b) の C_{SS} は γ_{SL} が大きい方が高くなるが、その程度は (b) の方が (a) よりもかなり大きくなっていることが注目される。なお、初期の C_{SS} は、(a) では 10% 近くであるのに対して、(b) では 55% 付近となっているのは、初期組織の作り方に依存した値であるので、初期の C_{SS} について (a) と (b) を比較するのはあまり意味がない。

4 考 察

モンテカルロ法による液相焼結のシミュレーションに導入した液相の濡れ、再配列、Ostwald 成長の結果や効果について

て順番に考察する。固相表面に対する液相の濡れは、接触角 θ を表すヤングの式で表される⁴⁾。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (2)$$

ここで、 γ_{SV} は固相と気孔間のエネルギー、 γ_{LV} は液相と気孔間のエネルギー、 γ_{SL} は固相と液相間のエネルギーである。 γ_{SV} は 1.4、 γ_{LV} は 0.5 と設定しているため、この式から理論上の θ は γ_{SL} が 0.8 以下の場合 0° 以下、1.0 のとき 37° 、1.3 のとき 78° 、1.6 のとき 114° である。 γ_{SL} が小さく、とくに θ が 0° より小さいなる場合は、シミュレーションで固相の平面上に液相が濡れ広がっていくのは合理的な結果としてよい。他方 γ_{SL} が 1.0 から 1.3 まではシミュレーションでの θ が 60° 一定となり、 γ_{SL} が 1.6 以上になると θ が 120° 一定を示したのは、Potts model モデルを用いたためである。同モデルでは、正六角形の計算セル（格子）を用いるために、 θ としては 0、60、 120° という不連続な値しか表すことができない。Fig. 6 において、固相と気孔がなす界面（固相表面）を定量化すると、 γ_{SL} が 0.3、0.5~0.8、1.0~1.3 のおよそ 3 つの曲線となる（要するに不連続となる）のも、同様の理由によると思われる。

再配列については、固相粒子間にある液相には固相同士を引き寄せる効果、いわゆる毛管力 ΔP を考えるのが有効である⁴⁾。

$$\Delta P = (2\gamma_{LV} \cos \theta) / d \quad (3)$$

ここで、 d は固相粒子表面間の距離である。同式より、 γ_{LV} が一定とした場合、 ΔP は θ が小さいほど、すなわち濡れ性が良いほど大きくなり、再配列による緻密化が起りやすくなることがわかる。Fig. 9 では、 γ_{SL} が小さくなる（濡れがよくなる）ほど、相対密度がやや上昇するという結果が得られたことは、上式による傾向と一致する。本シミュレーションのアルゴリズムでは、選択されたセルが気孔でかつ周囲の 6 セルのうちいずれかが液相の場合に再配列の試行を行ったので、液相が固相を濡らすほど再配列が起りやすくなったとして理解できる。ただし、Fig. 9 では γ_{SL} の効果が小さいことについては後で考察する。

Ostwald 成長を導入した効果は、本研究の中で最も重要な成果であると考えられる。まず、相対密度に関する Fig. 9 と Fig. 12 とを比較すると、Ostwald 成長を導入することによって、 γ_{SL} が小さい場合には、相対密度が上昇し、緻密化が進行することが注目される。この結果の意味することは、再配列は液相焼結の主要なプロセスではあるが、再配列だけでは緻密化が十分でないこと、Ostwald 成長が生じることによって固相粒子の位置が変化し、かつ形状が適応（grain shape accommodation）⁴⁾ することが緻密化に必要ということであると考えられる。Ostwald 成長を導入した場合には、Fig. 13 に示したように、粒成長にも γ_{SL} が影響をおよぼし、 γ_{SL} が小さいほど粒成長も起りやすくなった。Ostwald 成長の試行に入るためには、固相表面が液相と濡れている必要がある。Fig. 2~6 の液相の濡れのシミュレーションから明らかなように、 γ_{SL} が小さいほど液相は固相を濡れやすくなることが、

Ostwald 成長の起りやすさを説明することができる。

Ostwald 成長導入の効果として、Fig. 14 の C_{SS} の結果は大きな意味をもつと考えられる。MCS がある程度進んだ状態（100MCS 以上）での C_{SS} は Ostwald 成長を導入したシミュレーションにおいて γ_{SL} の影響が顕著に表れることが示された。 γ_{SL} が大きい場合ほど、固液の界面を形成するとエネルギー的に不利となる。換言すると、固液界面を形成するよりも固相同士の界面すなわち粒界を形成しやすくなる。Fig. 14 の (a) と (b) を詳細に比較すると、Ostwald 成長を導入した (b) では、導入していない (a) の γ_{SL} の C_{SS} に及ぼす影響が、 γ_{SL} が大きいものは C_{SS} をさらに大きくし、 γ_{SL} が小さいものは C_{SS} をさらに小さくするという効果をもたらしている。さらに言えることは、 C_{SS} の大小が Ostwald 成長を起こすために必要な固相が液相に溶解する機会に影響を及ぼすことになり、その結果として粒成長の大小が影響されるという説明も可能である。いずれにしても、液相の濡れ、固相粒子の再配列、Ostwald 成長の 3 つのプロセスを導入することができたシミュレーションは、液相焼結材料の様々な因子の影響を設計できる強力なツールとなることが期待できる。

最後に実験（実材料）との関わりあいについて簡単な考察を加える。実際の液相焼結材料においては固相と液相の濡れが良い場合に焼結が進行することが知られている。山口らは銀の焼結に対し液相であるガラスの濡れ性や溶解性を変更して実験を行い焼結に寄与することを明らかにしている²⁴⁾。その他の液相焼結材料、例えば WC-Co、TiC-Ni などのサーメット系、 Al_2O_3 や Si_3N_4 などのセラミックスとガラスの混相材料でも、液相の濡れ性ということが最も基本的な液相焼結の要件となっている^{4,25)}。本シミュレーション結果でも γ_{SL} を減少させることにより固相に対する濡れ性が向上し、再配列がしやすくなり、相対密度が上昇したことは実材料と一致する。実験では γ_{SL} にのみを独立して変化させることは難しく、その要因のみの影響を解析するのは困難であるので、この点はシミュレーションで解析することがメリットとなる。 γ_{SL} に限らず液相焼結に関係する多くの物性（値）が考えられるので、それらが本シミュレーションの条件（Table 1）とどう関係するかを簡単に述べる。 γ_{SL} 、 γ_{SV} 、 γ_{LV} などは濡れ角、二面角などの実験データや MD 計算などによって求めることができ、本シミュレーションに直接的に導入することができる。また、液相中の拡散係数や溶解度などのデータは Ostwald 成長の頻度因子（ F_{ost} ）に、液相の粘性係数は濡れや再配列の頻度因子（ F_{ind} 、 F_{ra} ）に反映させることができると考えられる。いずれにしても、液相焼結によって得られる様々な実材料の焼結や粒成長が、本シミュレーションによってどれだけ再現できるのかは、実際の開発現場での材料設計ツールとして応用できるのかを判断するために、今後の最も重要な研究課題である。

5 結 論

液相焼結の基本的な機構である液相の固相表面への濡れ、液相の毛細管力による固相粒子の再配列に加え固相粒子の液

相への溶解・再析出による粒成長（Ostwald 成長）をモンテカルロ（MC）シミュレーションを開発し、液相焼結に関する重要なパラメータの影響を解析し、以下の結果を得た。

- (1) 固相平面および固相粒子表面への液相の濡れは γ_{SL} の大きさに依存し、 γ_{SL} が小さいほど濡れ広がりやすいことが示された。
- (2) 接触角や固相粒子表面への濡れに及ぼす γ_{SL} の影響を詳しく調べると、本シミュレーションでは接触角や濡れの連続的な変化は必ずしも取り扱えないことがわかった。
- (3) 再配列を導入したシミュレーションを行うと、 γ_{SL} が小さい方が再配列が起こりやすく、相対密度は上昇するが、気孔が残留することが示された。
- (4) Ostwald 成長をさらに導入したシミュレーションを行うと、相対密度が全体的に上昇し、 γ_{SL} が小さい方が相対密度が上昇し、 γ_{SL} の影響をはっきりと表れることがわかった。
- (5) Ostwald 成長を導入したシミュレーションでは、固相粒子の粒成長や接触率に及ぼす γ_{SL} の影響をはっきりとかつ連続的に表すことができた。

文 献

- 1) W. D. Kingery: J. Appl. Phys., **30** (1959) 301-306.
- 2) G. Petzow, W. A. Kaysser: "Sintered Metal-Ceramic Composites" Materials Science Monographes, 25, ed. G.S. Upadhyaya, Elsevier, Amsterdam (1984) 51-70.
- 3) G. Petzow, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **34** (1987) 235-247.
- 4) German R. M.: Liquid Phase Sintering. Plenum Press, New York (1985).
- 5) H. Matsubara: Bulletin of the Ceramic Society of Japan, **30** (1995) 385-394. [in Japanese].
- 6) H. Matsubara: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **51** (2004) 833-838. [in Japanese].
- 7) H. Matsubara, R. J. Brook: Ceramic Transactions, Am. Ceram. Soc., **71** (1996) 403-418.
- 8) H. Matsubara: J. Ceram. Soc. Japan, **113** (2005) 263-268.
- 9) H. Suzuki, H. Matsubara, J. Kishino, T. Kondo: J. Ceram. Soc. Japan, **106** (1998) 1215-1222 [in Japanese].
- 10) H. Suzuki, H. Matsubara: J. Ceram. Soc. Japan, **107** (1999) 727-732 [in Japanese].
- 11) A. Honda, K. Matsunaga, H. Matsubara: J. Japan Inst. Metals, **64** (2000) 1113-1119 [in Japanese].
- 12) M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, P. S. Sahni: Acta Metall., **32** (1984) 783-791.
- 13) M. Tajika, H. Matsubara, W. Rafaniello: J. Ceram. Soc. Japan, **105** (1997) 928-933.
- 14) M. Tajika, H. Matsubara, W. Rafaniello: J. Ceram. Soc. Japan, **107** (1999) 1156-1159.
- 15) Y. Okamoto, N. Hirotsaki, H. Matsubara: J. Ceram. Soc. Japan, **107** (1999) 109-114.
- 16) M. Tajika, H. Nomura, H. Matsubara, W. Rafaniello: J. Ceram. Soc. Japan, **109** (2001) 288-293.
- 17) M. Shimizu, H. Matsubara, H. Nomura, Y. Okuhara, H. Tomioka: J. Ceram. Soc. Japan, **110** (2002) 1067-1072. [in Japanese].
- 18) M. Shimizu, H. Matsubara, H. Nomura, H. Tomioka: J. Ceram. Soc. Japan, **111** (2003) 205-211. [in Japanese].
- 19) M. Shimizu, H. Matsubara, H. Nomura, S. G. Shin: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **55** (2008) 3-9. [in Japanese].
- 20) V. Tikare, J. D. Cawley: J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998) 485-491.
- 21) V. Tikare, J. D. Cawley: Acta Mater., **46** (1998) 1333-1342.
- 22) V. Tikare, J. D. Cawley: Acta Mater., **46** (1998) 1343-1356.
- 23) J. W. Lee: J. Korean Ceram. Soc., **53** (2016) 288-294.
- 24) H. Imai, T. Yamaguchi: Ceram. Trans., **15** (1990), 347-354.
- 25) S. Nakao M. Kojima, K. Tanaka: J. Soc. Powder Technol., Japan, **42** (2005) 244-251. [in Japanese].