

Computer Simulation for Microstructure Development in Porous Sintered Compacts

Soon-Gi Shin[†] and Hideaki Matsubara*

Division of Advanced Materials and Chemical Engineering, Kangwon National University, Gangwondo 245-711, Korea

*Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587, Japan

(Received January 11, 2006; Accepted March 17, 2006)

다공질 소결체의 조직형성에 관한 컴퓨터 시뮬레이션

신순기[†] · Hideaki Matsubara*

강원대학교 삼척캠퍼스 신소재화학공학부

*Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587, Japan

(2006년 1월 11일 접수; 2006년 3월 17일 승인)

ABSTRACT

A Monte Carlo simulation based on Potts model in a three dimensional lattice was studied to analyze and design microstructures in porous sintered compacts such as porosity, pore size, grain (particle) size and contiguity of grains. The effect of surface energy of particles and the content of additional fine particles to coarse particles on microstructure development were examined to obtain fundamentals for material design in porous materials. It has been found that the larger surface energy enhances sintering (necking) of particles and increases contiguity, and surface energy does not change pore size and grain size. The addition of fine particles also enhances sintering of particles and increases contiguity, but it has an effect on increment of pore size and grain size. Such a simulation technique can give us important information or wisdom for design of porous materials, e.g., material system with high surface energy and fine particle addition are available for higher strength and larger porosity in porous sintered compacts with applications in an automobile.

Key words : Computer simulation, Monte Carlo method, Sintering, Porosity, Contiguity

1. 서 론

자동차용 입자정화필터(particular filter), 촉매담체 등에 이용되는 세라믹스계 다공질 소결체의 수요가 증가하고 있다. 그러한 소결체의 제조공정은 세라믹스 분말을 혼합하여 성형 후 가열하여 소결하는 것이다. 이 때 분말 입자간의 결합(소결), 입성장 등이 일어나 다공구조를 이루게 된다. 따라서 기공의 크기, 량 등의 필터특성에 관계하는 구조인자, 입자간의 결합도 등 다공체의 강도에 관계하는 구조인자 등은 이 때 결정된다. 그러나 그러한 다공구조는 3차원의 복잡한 양상을 나타내기 때문에 실험적인 방법만으로는 정량적인 해석 및 이해에 한계가 있다.

최근 컴퓨터 시뮬레이션을 이용한 재료설계기술이 발전하고 있다. 특히 분말성형체의 소결 및 입성장 과정을 계산·설계하는 연구¹⁻¹⁰⁾는 세라믹스, 금속 등의 소결재료의 개발을 지원하는 중요한 기술로 기대되고 있다. 이러한 연구는 몬테카를로법(MC법)을 기초로 한 Potts model¹¹⁾을 계산원리로 하여 이루어지고 있으며 표면에너지, 입계에

너지, 기공소멸빈도, 입성장빈도 등을 부여함으로써 분말성형체의 소결, 입성장의 조직형성과정을 계산·설계가능하게 되었다. 그리고 이러한 방법을 이용하면 앞에서 언급한 것과 같은 복잡한 다공구조를 정량적으로 해석할 수 있을 뿐만 아니라 새로운 다공질 소결체의 설계에도 응용가능 할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 세라믹스 분말을 소결법에 의하여 다공체로 제조할 때의 조직형성과정에 대하여 몬테카를로법을 기초로 한 Potts model¹¹⁾을 이용하여 소결·입성장 시뮬레이션 함으로서 계산·해석하고자 한다. 얻어진 3차원 다공체 구조에 대하여 기공율, 기공직경, 고상의 입경, 접촉도 등의 조직인자를 정량적으로 해석한다. 여기서는 소결·입성장의 기본적인 인자인 표면에너지와 입계에너지를 변화시키고 동시에 원료로 이용하는 분말의 입경조정을 통하여 재료설계를 하고자 하는 본 시뮬레이션 기법의 유효성에 대하여 논하였다.

2. 실험 방법

2.1. 계산격자와 연산법

150×150×150셀의 3차원면심입방격자에 대하여 외측의 5셀은 외측공간(기공과 동일종)으로, 그것보다 내측의

[†]Corresponding author : Soon-Gi Shin
E-mail : ssg@kangwon.ac.kr
Tel : +82-33-570-6561 Fax : +82-33-570-6557

140×140×140셀은 고상과 기공의 셀로 분배하였다. 고상 셀의 경우에는 결합방식을 나타내는 지수(Q=64)를 부여하였다. 기공의 Q는 1이다. 최인접 셀과의 관계로 아래와 같이 과잉에너지(γ)를 설정한다. 두셀 사이의 관계가 같은 Q의 고상 및 기상일 경우에는 $\gamma=0$ 이 된다. 다른 Q의 고상일 경우에는 입계를 나타내므로 $\gamma=\gamma_{ss}$ 를 설정한다. 또 고상과 기상의 셀 관계는 고상표면을 의미하므로 $\gamma=\gamma_{sv}$ 를 설정한다.

다음에는 본 계산의 연산법에 대하여 설명한다. 먼저 임의로 하나의 셀을 선택하여 그것이 고상인가 또는 기상인가에 따라 다른 시행을 한다. 고상 셀을 선택한 경우에는 다음과 같은 입성장의 시행을 진행한다. 선택한 고상 셀의 Q를 그것과 가장 인접해 있는 고상 셀의 어떤 Q로 변경하여 시행전후 과잉에너지의 변화값을 구한다. 그 값이 0이하의 경우에는 시행을 성공으로 하지만 +인 경우에는 실패로 하여 Q의 변경을 중지하고 시행전의 값으로 돌린다(MC법의 기본원리). 한편 기공 셀을 선택함과 동시에 그것의 가장 가까이에 고상이 있는 경우에는 다음 두 가지 중 한쪽의 시행이 된다(가장 가까이에 고상이 없는 경우에는 시행이 종료). 첫째는 기공소멸(sink)mode로 선택 기공 셀의 최인접 고상 셀로부터 출발하여, 고상 셀 중을 random walk시켜(체적확산에 해당), 입계에 소멸 시킴과 동시에 최초기공의 위치에는 고상 셀을, 최표면 고상을 기공으로 변경한다. 이 시행은 수축(소결)에 기여한다. 두 번째의 시행은 기공이동(high diffusion)mode로, 기공 셀을 고상표면이나 입계를 통하여 이동시킨다(입계·표면확산에 해당). 이 시행은 기공의 성장·형상완화에 기여하지만 수축에는 거의 기여하지 않는다. 시행전후의 과잉에너지 변화값이 0 또는 -인 경우에는 성공으로, +인 경우에는 실패로 한다.

입성장, 기공소멸, 기공이동의 시행을 시작할 때의 빈도(frequency)인자를 각각, Fgg, Fsink, Fhd라고 하면, 모두 0~1의 값이 주어지므로 Fsink+Fhd는 1이하가 된다. Fgg는 입성장을 율속하는 입계확산, Fsink는 기공(공공)의 체확산, Fhd는 기공의 표면·입계확산의 비교값을 의미한다. 계산의 스텝수는 시행의 횟수, 즉 Monte Carlo Step (MCS)에 의하여 나타내었다. 여기서 1 MCS란 상기의 물질이동 시행수가, 성공·실패에 관계없이 계산격자내의 셀 총수로 된 때를 의미하며 MCS는 소결시의 시간에 대응한다.

2.2. 계산조건

Table 1에는 본 연구에서 도입한 계산조건을 정리하여 나타내었다. 계산격자는 3차원의 면심입방격자를 이용하였으며, 그 크기는 전체를 150×150×150셀로 하여, 초기 상태에서는 그 안쪽 140×140×140셀에 고상과 기상의 격자를 배치하였다.⁸⁾ 초기조직은 조립분말로 이루어진 성형체 조직과 조립분말에 일정비율의 미립을 첨가한 성형체

Table 1. Simulation Conditions

Factors	Contents of factor	Conditions
Factor for initial structure	Size of simulation box	150×150×150 cells
	Initial size of solid and pores	140×140×140 cells
	Initial grain size (coarse, fine)	(5, 1) cells
	Contents of fine particles (%)	0, 10, 20, 40
	Initial porosity (%)	50
Energy factor	Boundary energy (γ_{ss})	1.0
	Surface energy (γ_{sv})	0.51, 0.75, 1.0
Factor for mass transport	Frequency factor for volume diffusion of pore (Fsink)	0.05
	Frequency factor for surface·boundary diffusion of pore (Fhd)	0.95
	Frequency factor for grain growth (Fgg)	0.05

조직을 각각 작성하였다. 초기 기공율은 50%, 초기입경은 조립의 경우에는 평균입경으로 5셀, 미립의 경우에는 1셀로 하였다. 또 미립첨가량은 0, 10, 20, 40%로 변화시켰다. 또 여기서 1셀의 크기는 반드시 한정할 수는 없지만(어디까지나 상대적인 값이므로) 약 $0.2\sim 0.3 \times 10^{-6}$ m(submicron)에 상당한다.

과잉에너지는 상대값으로 입계에너지(γ_{ss})를 1.0으로 하여 표면에너지(γ_{sv}) 0.51, 0.75, 1.0의 3종류에 대하여 검토하였다. γ_{sv} 는 $\gamma_{ss}=1$ 에 대하여 0.5보다 작으면 입자간의 결합(입계형성)은 일어나지 않는다. 실제의 세라믹스계, 예를 들면 대표적인 세라믹스인 알루미늄의 경우에는 γ_{sv} 와 γ_{ss} 의 비가 1.4:1인 것으로 알려지고 있다. 필터 등의 다공체로서 이용되는 탄화규소, 코디라이트 등의 경우에는 그러한 값이 보고된 바는 없지만 미세구조상에서 입자간이 적절히 결합해 있으므로 0.5보다 클 것으로 추측된다. 본 연구에서는 재료 계를 특정하지 않은 상태에서 γ_{sv} 값이 0.5보다 약간 큰 0.51과 더 큰 1.0과 그 중간값이 되는 0.75의 3종류로 하였다. 이들에 대한 이면각은 γ_{sv} 값이 0.51일 때 23°, 0.75일 때 96°, 1.0일 때 120°가 된다.

물질이동 인자는 고온에서 물질의 이동정도를 나타내는 상대적인 지표가 된다. 이것에 대응하는 실제의 지표로서는 고온 확산계수이지만, 세라믹스계 다공체에서는 상세한 데이터를 얻기가 곤란하다. 기공소멸의 빈도(Fsink)는 통상 고체중의 확산(체적확산)에 대응할 것으로 생각되며, 기공이동의 빈도(Fhd)는 고체표면 등의 고속확산에 대응할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 Fsink는 0.05로,

Fhd는 0.95로, 입성장빈도(Fgg)는 0.05로 하였다. Fgg를 이러한 값으로 한 것은 특정의 재료 계를 상정한 것이 아니라 세라믹스계 다공질체에서는 위와 같은 설정이 있을 수 있을 것 정도의 추정조건이다. 말할 필요도 없이 실제의 계에 적용하기 위해서는 실험결과와의 비교가 필요할 것으로 사료된다.

계산은 500 MCS까지 행하였다. 실제의 시간(예를 들면 소결시간)과의 대응관계는 실험결과와 비교함으로써 구할 수 있다. 여기서는 어디까지나 상대적인 시간을 나타내는 인자로서 취급하였다.

2.3. 해석방법

시뮬레이션으로 얻어진 조직으로부터 2차원 단면의 조직상을 작성하여, 그것으로부터 기공율, 기공직경, 고상입경 및 고상입자의 접촉을 등을 측정하였다. 2차원의 조직화상은 두께방향의 중심단면을 150×150×1격자로 절단하여 표시하였다. 조직해석용은 측정범위를 중심부 100×100×100격자로 하여 아래의 방법으로 산출하였다. 기공율은 측정범위내의 기공셀을 측정하여 그 범위 내의 전체격자에 대하여 차지하는 기공의 비율을 계산하여 얻었다. 입경은 하나하나의 입자의 체적(셀수)을 측정하여 구형으로 근사한 경우의 직경으로 환산하여 전체입자의 평균을 산출하였다. 기공직경은 intercept length의 cell수를

측정하였다. 또 고상입자의 접촉율¹²⁾은 식 (1)에 의하여 구하였다.

$$C = \{2N_{ss}/(2N_{ss} + N_{sv})\} \times 100 \tag{1}$$

여기서 N_{ss} , N_{sv} 는 각각 고상/고상입계, 고상/기상표면과 임의직선과의 교차수를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공체 구조에 미치는 γ_{sv} 의 영향

Fig. 1에는 초기 평균입경이 조립(5셀)인 초기조직을 가질 때 γ_{sv} 를 0.51, 0.75, 1.0으로 변화시켜 시뮬레이션 한 2차원단면의 조직상을 나타내었다. 회색부분이 입자, 백색부분이 기공, 표면과 입계는 검은 색으로 나타내고 있다. 이들 조직상으로부터는 γ_{sv} 의 값에 관계없이 치밀화, 입성장이 거의 일어나지 않은 상태로 다공체를 유지하며, 조직적으로도 큰 차이를 발견할 수가 없음을 알 수 있다. 그러나 이들 조직을 보다 자세히 관찰해 보면 MCS가 증가할수록 0 MCS의 초기조직에 보이는 미세입자가 조립 입자에 흡수당하여 입성장함과 동시에 입자사이에 결합이 생기고 있음을 알 수 있다. 최종스텝의 500 MCS 조직끼리 비교해 보면 γ_{sv} 값이 높을수록 입자결합이 많이 생기는 것을 관찰할 수 있다.

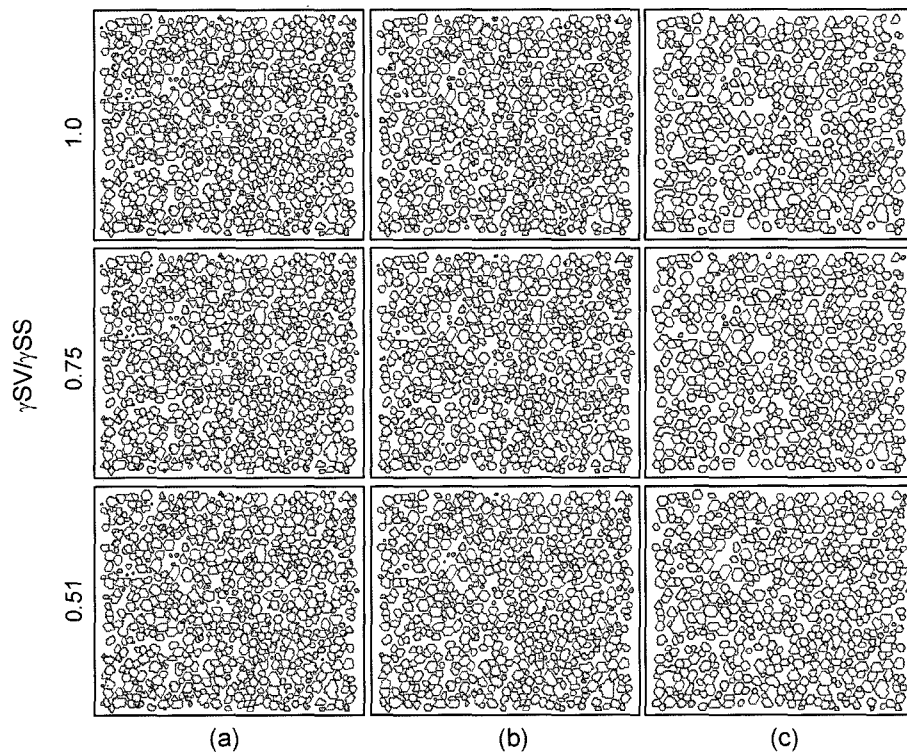


Fig. 1. 2D images of simulated microstructures including solid particles (gray) and pores (white) for three kinds systems with surface energy of 0.51, 0.75, and 1.0 as a function of Monte Carlo steps; (a) 0 MCS, (b) 20 MCS, and (c) 500 MCS.

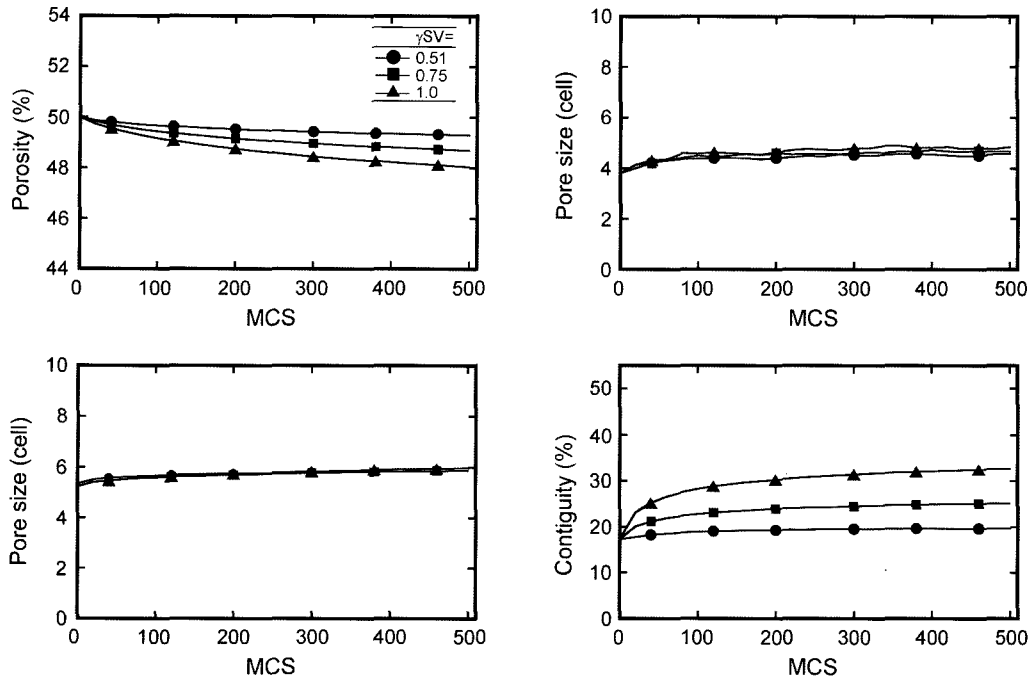


Fig. 2. Changes in porosity, pore size, grain size and contiguity as a function of Monte Carlo steps.

Fig. 2에는 시뮬레이션에서의 기공율, 기공직경, 고상입경, 고상입자의 접촉율의 변화를 정리하여 나타낸 것이다. 기공율의 변화는 초기 기공율 50%에서, 최종스텝에서 가장 기공율 감소가 큰 $\gamma_{sv}=1.0$ 일 경우에도 48%로, 약간 치밀화가 일어날 정도로 대부분의 초기기공이 그대로 남는 다공체로 되어 있다. γ_{sv} 의 차이에 의해서는 γ_{sv} 가 작을수록 기공율의 변화가 적게 나타났다. 기공직경은 초기 4셀로부터 최종스텝에서 4.6셀 전후로 큰 변화는 없었으며, γ_{sv} 의 차이에 의해서는 γ_{sv} 가 낮은 쪽이 약간 적었다. 고상입경은 초기 값인 5셀에서 최종스텝의 약 6셀로 약간 성장 할 정도로 γ_{sv} 에 의한 차이도 거의 보이지 않았다. 고상입자의 접촉율은 초기 접촉율 17%였던 것이 $\gamma_{sv}=1.0$ 에서는 초기단계에서 상승을 보이다가 그 후는 점차적으로 증가하여 최종스텝에서는 약 33%를 나타내었다. 한편 γ_{sv} 가 작아지면 접촉율이 감소하며 $\gamma_{sv}=0.51$ 일 경우에는 최종스텝에서 약 20%를 나타내었다. 접촉율이 높을수록 다공체의 강도(입자결합의 정도)가 증가할 것으로 생각되므로 본 결과에 의하면 γ_{sv} 가 높아질수록 다공체의 강도가 증가할 것으로 생각된다.

3.2. 다공체 구조에 미치는 미립첨가의 영향

다음으로 조립분말에 미립분말의 첨가가 다공구조에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 3에는 γ_{sv} 를 0.75인 경우에 미립의 첨가량을 10, 20, 40%로 하여 시뮬레이션 한 2차원단면의 조직상을 나타내었다. 모상이 되는 조립입경 5셀에 대하여, 1/5이 되는 1셀의 미립을 첨가하면 그 미립

은 초기단계에서 조립에 흡수되어(입성장하여) 바로 소멸해 버리는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에는 Fig. 3의 시뮬레이션에서의 기공율, 기공직경, 입경, 고상입자의 접촉율의 변화를 나타내었다. 기공율 변화는 미립을 첨가하지 않은 것에 비교하여 미립을 첨가하면 그 첨가량이 많을수록 기공율 감소가 촉진되어, 또 그 변화과정을 보면 미립 첨가는 시뮬레이션의 초기 단계에서 기공율 감소가 급격하게 일어났다. 이것은 미립 첨가에 의하여 소결이 촉진 되는 것을 의미한다. 기공직경은 조립만의 경우에는 약간의 증가에 머무르고 있었지만, 미립을 첨가하면 초기에는 미립이 존재하는 것에 의하여 기공직경은 작아지지만, 이후부터는 급격히 증가하여 조립만의 경우에 비교하여 크게 나타났다. 고상입경은 미립첨가의 초기조직에서는 미립이 더해짐으로서 평균입경이 작아지지만, 기공직경 변화와 같은 모양으로 급격한 입성장이 일어나 조립만의 경우보다도 증가하였다. 이와 같이 미립첨가의 경우에 기공직경이나 고상입경이 급격히 변화한 것은 미립이 조립에 흡수되기(입성장하기) 때문에 일어난 현상으로 생각된다. 고상입자의 접촉율은 초기조직에 있어서는 미립첨가량이 많아질수록 높아지며, 또 초기과정에서는 미립첨가량이 많을수록 급격한 접촉율의 저하가 일어나, 그 이후에는 상승으로 바뀌어 점차적으로 증가하는 양상을 나타내었다. 미립첨가의 경우에 초기단계에서 접촉율의 급격한 저하가 일어난 것은 미립이 조립에 흡수되는 현상이 초기단계에서 순간적으로 일어나기 때문으로 생각된다.

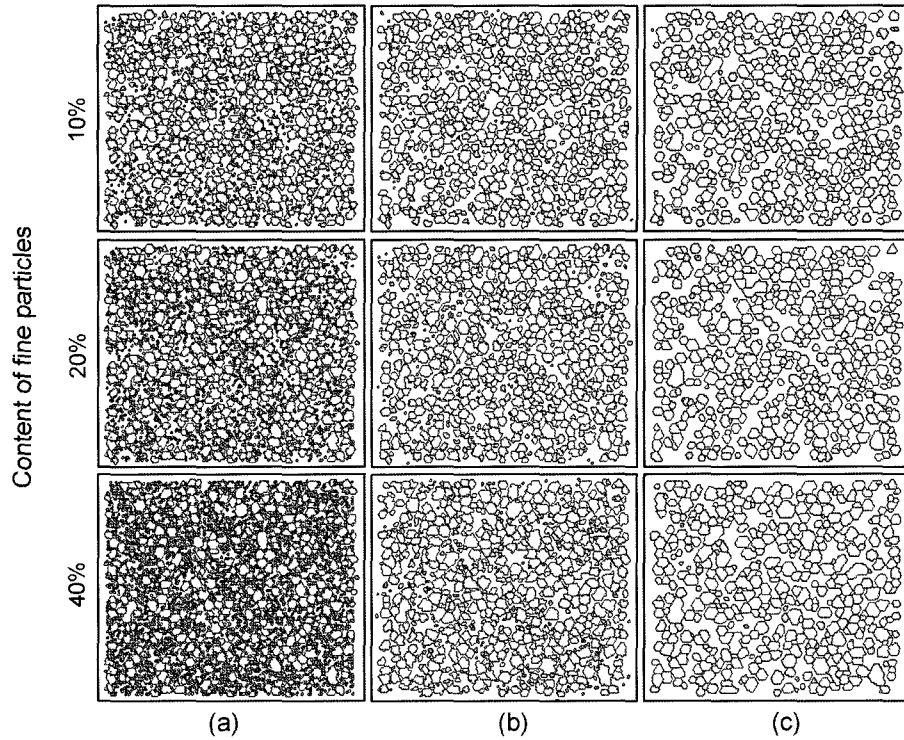


Fig. 3. 2D images of simulated microstructures including solid particles (gray) and pores (white) for three kinds systems with content of particles 10, 20, and 40% as a function of Monte Carlo steps; (a) 0 MCS, (b) 20 MCS, and (c) 500 MCS.

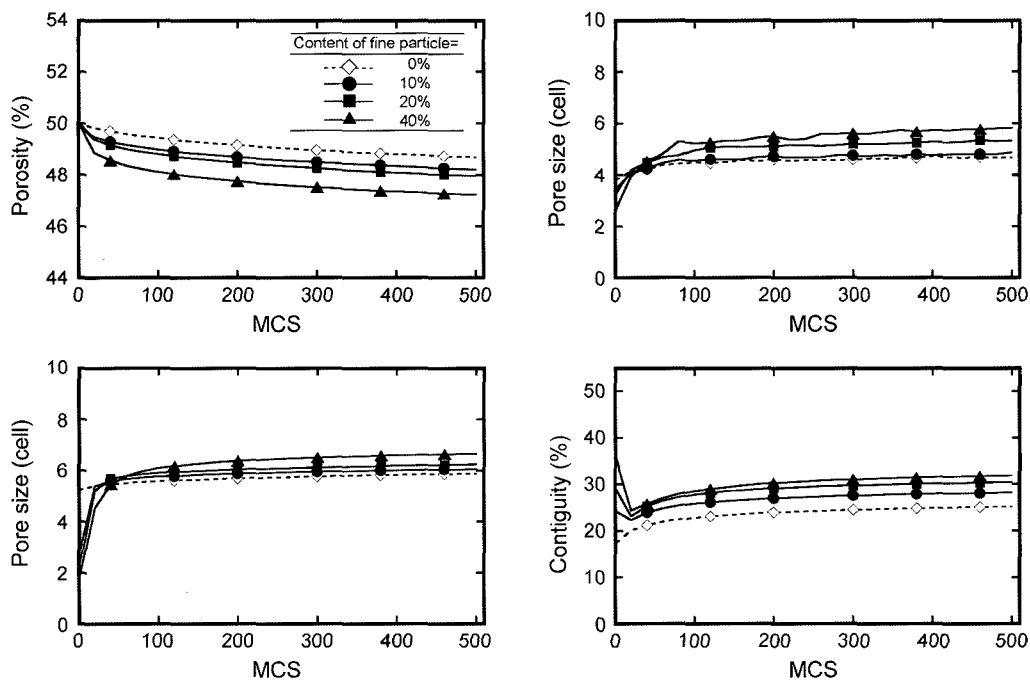


Fig. 4. Changes in porosity, pore size, grain size and contiguity as a function of Monte Carlo steps.

3.3. 다공체 구조의 설계지침

이상의 결과에 의하여, γ_{sv} 를 크게 하면 소결이 진행되어 접촉율은 상승하며, 또 γ_{sv} 가 일정하더라도 미립침가

에 의하여 동일한 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 또 기공율, 기공직경, 입경에 대해서도 정량적인 자료를 얻을 수가 있었다. 이러한 결과들을 기초로 하여 다공체

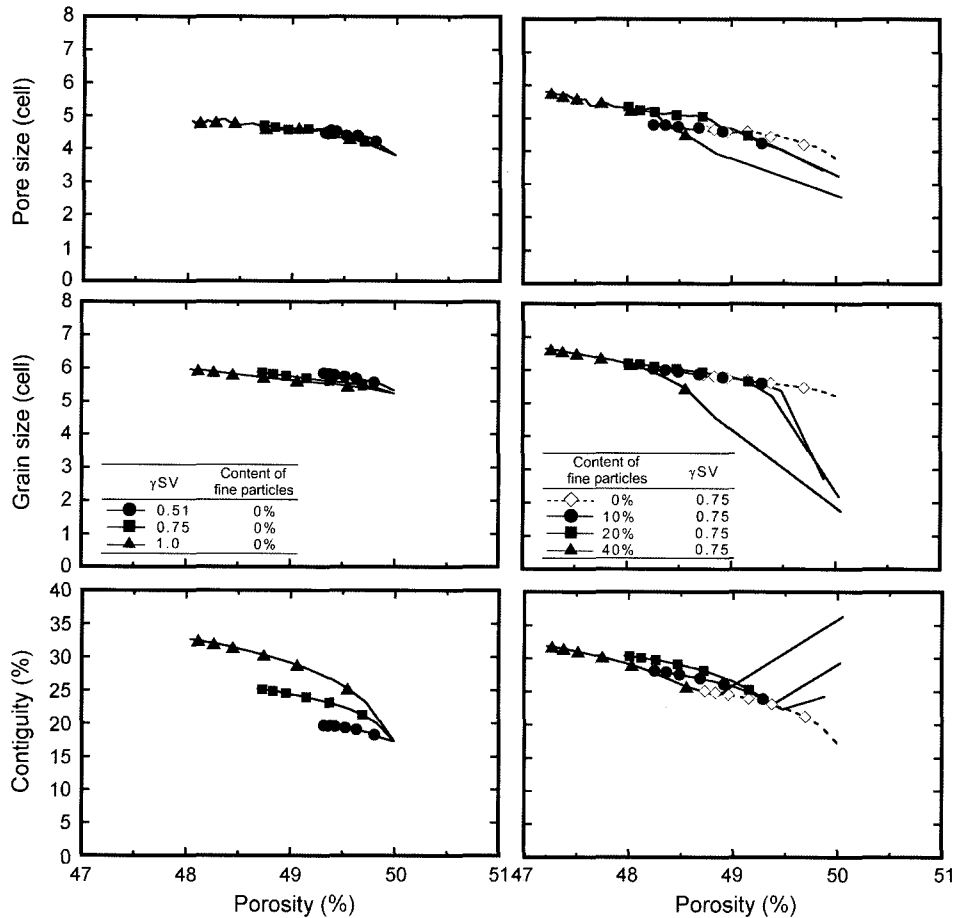


Fig. 5. Changes of pore size, grain size and contiguity as a function of porosity for the design of porous structures. Right is addition effect of fine particles, left is effect of surface energy.

구조의 설계를 해 보기로 한다.

Fig. 5에는 x방향을 기공율로 하여 기공직경, 입경, 접촉율과의 관계를 재정리하여 나타내었다. 왼쪽이 γ_{sv} 의 영향, 오른쪽이 미립첨가의 영향을 나타내었다. 여기서 예를 들면 초기 기공율이 50%인 성형체로부터 48%의 기공율을 가지는 다공체의 구조데이터를 얻고자 할 경우에 대하여 생각해 보기로 한다. γ_{sv} 의 영향에서는 겨우 48%에 도달하고 있지만, 미립첨가의 경우에는 47%부근까지 기공율의 범위가 넓혀져 있는 것을 알 수 있다. 여기서 동일한 기공율의 조건하에서 생각할 경우 접촉율이 높을수록 다공체의 강도가 상승할 것으로 생각된다. 미립첨가의 영향을 보면 40% 첨가의 경우가 가장 접촉율이 높아지는 경향을 나타낸다. 48%의 기공율을 가지는 다공체를 얻고 싶을 경우에는 두 가지의 경우가 생각된다. 하나는 조립을 이용하여 γ_{sv} 를 1.0으로 한 경우로, 기공직경은 4.8셀, 고상입경은 6.0셀, 접촉율은 32%의 다공체가 얻어짐을 알 수 있다. 또 γ_{sv} 가 0.75이고, 미립을 20% 첨가한 경우에는 기공직경은 5.2셀, 입경은 6.2셀, 접촉율은 32%의 다공체가 얻어짐을 알 수 있다.

이상과 같이 본 시뮬레이션에 의하면 기공율, 기공직경, 고상입경, 접촉율 등의 정량적인 구조 데이터를 가지는 다공체의 구조설계(예측)가 가능하게 된다. 예를 들면 다음과 같은 설계지침을 제안할 수 있다. 자동차용의 필터 등에서는 기공율이 높고 강도가 우수한 다공체가 요구되고 있다. 그러한 경우에는 γ_{sv} 가 비교적 큰 재료계, 즉 소결이 쉽게 되는 재료를 이용하여 미립분말을 조립분말에 첨가하는 방법이 유효할 것이다. 그러한 설계조건에서는 조립이 미립을 잘 흡수하므로 입자간의 결합(necking)이 강화되어 다공체의 강도가 증가함과 동시에 초기에 한하여 입성장이 활발하게 일어나 최종적인 소결이 일어나기 어려워 높은 기공율을 안정하게 얻을 수 있다. 이러한 설계지침에는 말할 것도 없이 앞으로 실험과의 연계연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

세라믹스 다공체를 분말 소결법에 의하여 제조하고자 할 때 조직형성과정에 대하여 MC법의 소결·입성장 시

물레이션을 이용하여 3차원 다공체의 기공율, 기공직경, 입경, 접촉율 등에 미치는 표면에너지와 미립첨가의 영향을 조사하였다. 표면에너지를 크게 함으로서 소결은 진전되며 접촉율은 상승하지만, 기공직경, 고상입경은 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다. 한편 표면에너지일정의 경우에는 미립첨가에 의하여 소결이 진전되며 접촉율, 기공직경, 고상입경 등이 증가하였다. 따라서 본 시뮬레이션에 의하여 구한 정량적인 데이터를 기초로 하면 세라믹스 다공체 구조의 상세한 설계가 가능함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. H. Matsubara, "Theoretical Studies on Sintering and Grain Growth in Ceramic Materials," *Ceram. Jpn.*, **30** 385-94 (1995).
2. H. Matsubara, S. Kitaoka, and H. Nomura, "Computational Modeling of Sintering and Grain Growth for Microstructural Design," *Proceedings of 6th International Symposium on Ceramic Materials & Components for Engines*, 653-57 (1997).
3. H. Matsubara, H. Nomura, A. Honda, and K. Matsunaga, "Computational Modeling of Ceramis Microstructure by MC and MD Methods," *Ceramic Transactions*, **99** 97-106 (1998).
4. H. Matsubara, S. Kitaoka, and H. Nomura, "Computational Modeling for the Design of Complex Microstructure in Ceramics," *Ceramic Transactions*, **99**, 51-63 (1998).
5. Y. Okamoto, N. Hirotsaki, and H. Matsubara, "Computational Modeling of Grain Growth in Self-Reinforced Silicon Nitride," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107** 109-14 (1999).
6. M. Tajika, H. Nomura, H. Matsubara, and W. Rafaniello, "Experimental and Computational Study of Grain Growth and Microstructures in AlN Composites Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109** 288-93 (2001).
7. M. Shimizu, H. Matsubara, H. Nomura, M. Okuhara, and H. Tomioka, "Computational Modeling of Phase Connectivity in Solid-Liquid Microstructures During Grain Growth," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110** 1067-72 (2002).
8. M. Shimizu, H. Matsubara, H. Nomura, and H. Tomioka, "Computational Modeling of Phase Connectivity in Microstructures of Porous Materials During Sintering and Grain Growth," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111** 205-11 (2003).
9. H. Itahara, H. Nomura, T. Tani, and H. Matsubara, "Design of Grain Oriented Microstructure by the Monte Carlo Simulation of Sintering and Isotropic Grain Growth," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111** 548-54 (2003).
10. H. Matsubara, "Computer Simulation Studies on Sintering and Grain Growth," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113** 263-68 (2005).
11. M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, and P. S. Sani, "Computational Simulation of Grain Growth-I. Kinetics," *Acta Metall.*, **32** 783-91 (1984).
12. Gurland, "Contiguity Measurement of Solid Phase in Liquid," *J. Trans. Met. Soc. AIME*, **212** 452-60 (1958).