

パルス通電加圧焼結法を用いた高機能炭素材料の創製

信木 関*, 旗手 稔*, 京極 秀樹**

Fabrication of multifunctional carbon materials by Pulse Electric Current Sintering

Tohru NOBUKI, Minoru HATATE and Hideki KYOGOKU

Synopsis

We have used chipped the Pine or Hinoki cypress woods as the initial carbon materials which have thinned the forests at Kamo region in Hiroshima prefecture. After rapid degradation of woody biomass carbon materials from the woody chips, were performed by Pulse Electric Current Sintering (SPS) method with a short period, and without adding binders and additives at various SPS heat treating temperature.

In order to clear the correlation between SPS heat treating temperature and woody biomass estimated from the X-ray diffraction analysis, SEM observation, hardness and compressive testing. Obtained SPS heat treated materials at above 1073K and pressure of 30 MPa from woody biomass, show the bulk cylindrical compacts with amorphous structures. According to the increasing of SPS heat treating temperature, the hardness of surface of SPS bulk increased and the compressive strength increased, and also the porosity of the bulk decreased. In case of the applied pure carbon materials for SPS method, the bulk forms did not obtained even if the SPS heat treating temperature heat up to 1773K and 30MPa.

By using of SPS operating at 1273K prepared from woody biomass of pine chips, the cylindrical bulk shows 83 Shore hardness and 55 MPa in compressive strength, these values were the highest observed in this study.

Keywords : Carbonization, Graphitic wood carbon, Graphite, Pulse Electric Current Sintering

1. 緒言

近年の石油や石炭などの化石燃料の大量消費により、大気中に大量の温室効果ガスが放出され、地球温暖化という深刻な問題が生じている。そこで未利用森林資源である間伐材などから炭素を抽出、高機能炭素材料に加工することにより、炭素を固定化し二酸化炭素の大気放出を回避すること、炭素抽出過程で取り出されるバイオオイルについては、バイオエタノール、BTL(Biomass to liquid)の原材料として提供し、化石燃料から新エネルギーの移行を促進し、低炭素社会の実現を目指すことが検討・模索されている^(1~5)。

また、高機能炭素材料の製造では、パルス通電加圧焼結 (SPS ; Pulse Electric Current Sintering, 放電プラズマ焼結とも) 法がしばしば用いられている。この焼結法プロセスは、圧粉体粒子間隙に低電圧でパルス状大電流を投入し、火花放電現象により瞬時に発生する高エネルギーを熱拡散・電界拡散などへ効果的に応用したものである。本焼結法を用いることにより低温から2273K(2000℃)以上の超高温域において従来法に比べ473K(200℃)~773K(500℃)ほど低い温度域で、昇温・保持時間を含め概ね5~20分(300s~1.2ks)程度の短時間で焼結を完了できるという特徴を持っていることから

*近畿大学工学部機械工学科

**近畿大学工学部ロボティクス学科

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kinki University.
Department of Robotics, Faculty of Engineering, Kinki University.

多くの研究報告例がある．このため，ナノフェーズ材料の固化成形に最適といわれ，難焼結材料といわれる Al-Si 系アルミニウム合金では，ナノオーダーの微細組織構造を有する超急凝固原料粉末を，ナノ構造のまま粉末状態から僅か数分で相対密度約 100 % に固化成形が可能であると報告されている^(6~8)．

これらの焼結の原料となる炭素結晶は，高融点，高電気・熱伝導性などの優れた性質を持つ材料として知られており，近年では，航空宇宙材料としての用途も検討されている．これまでに，メカニカルアロイング(MA)法とパルス通電加圧焼結(SPS)法を用いることによって，炭素焼結体の緻密化に成功し，またその強度が現行の C/C コンポジットに匹敵しているとも報告されている^(9~12)．さらに，MA 処理によって炭素系材料にナノ構造を導入させることで，炭素系複合材料の創製が可能となることも報告⁽¹³⁾されている．

そこで本研究では，ナノ構造を有する間伐材由来の炭素および市販の炭素材料を使用し，バインダーレスで両者の炭素にパルス通電加圧焼結(SPS)処理を行い，炭素系材料を創製し，組織および機械的性質等を明らかにすることを目的とするとともに新規機能性炭素材料の用途について考察を行うこととした．

2. 実験装置および方法

2.1 間伐材由来炭素材料の調製

炭素材料の原料とした木材は，広島県賀茂地域に自生していたものであり，広島県賀茂地方森林組合により，間伐された樹齢 20 年までの松(アカマツ，*Pinus densiflora*)および檜(ヒノキ，*Chamaecyparis obtusa*)である．伐採の後チップホッパーで破碎し，㈱オーエイプロトの高効率多段式間伐材炭化装置にて火格子燃焼(固定火床)による炭化処理後に粉碎処理されたものをエス・エス・アロイ(株)製の急速熱分解処理装置⁽¹⁴⁾を経た間伐材由来の炭素材料である．受け入れ材の性状については表 1 に，外観写真と SEM 観察写真および XRD 測定結果を図 1，図 2 および図 3 に示す．

これより，マクロ写真からは，熱分解温度の違いによって，原料粉末の色に違いが現れており，部分的に不完全な炭化処理をさせた P-L-550-p の試料は粉末全体が茶色かかった色となっているが，他のものは黒色となっている．また師部や形成層を除いて，木部を観察した SEM によるミクロ観察からは，高い仮道管組織の割合や放射組織，樹脂道に起因するエピセリウム細胞などの針葉樹特有，マツ特有の組織が見られ，マツ由来の原料とヒノキ由来の原料とでは空隙率なども異なることがわかる．また，仮道管や壁孔の存在組織割合にも違いが見られ，樹種に由来するものと考えられる．さらに，原料の間伐材は健康な樹木であり，枯損や萎凋病などによる柔細胞，放射組織への影響は認められず，一般的な通常樹幹組織であることもわかる⁽¹⁵⁾．臭気については，マツ材由来の

Table 1 Specifications of initial powders used in this study.

Sample name Material	Material name (Binomial name)	Particle size	Heat treating temperature for pyrolyzates (°C)
P-S-550	<i>Pinus densiflora</i>	< 100 μ m (S)	550
P-L-550		> 100 μ m (L)	550
P-L-900		> 100 μ m (L)	900
P-L-550-p		> 100 μ m (L)	550 (partially heat treated)
C-S-550	<i>Chamaecyparis obtusa</i>	< 100 μ m (S)	550

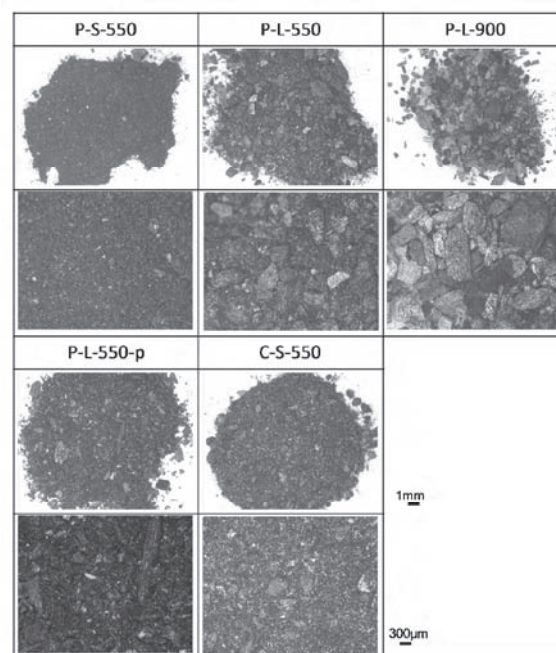


Figure 1 Macro-photographs of initial powders.

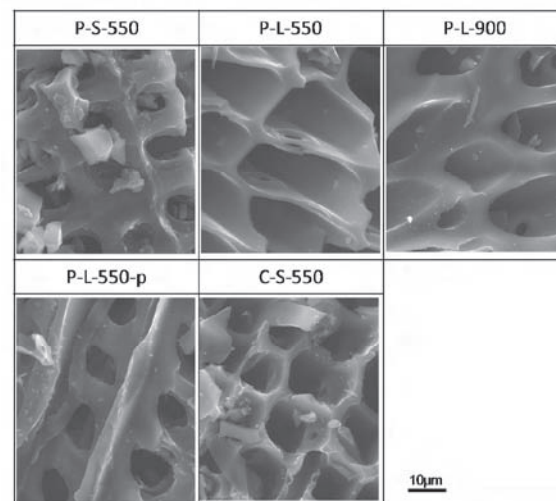


Figure 2 SEM photos of initial powders.

原料粉末からは弱いパインタール臭を，ヒノキ材由来の原料粉末からは，テルペン類のヒノキオイル，フィトンチッドに起因すると思われる独特の樹木香の芳香を認めた．試料の XRD 測定結果からは，20=23°付近に回折ピークが現れているが，それ以外には明瞭な回折ピークは現れておらず，全体的にブロードなピークとなっており，結晶性に乏しいバイオ由来の黒鉛原料である．

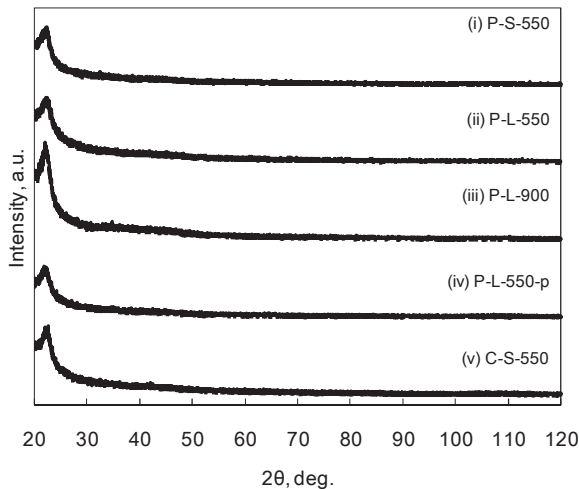


Figure 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of initial powders.

2.2 パルス通電加圧焼結(SPS)方法

SPS 処理には、エス・エス・アロイ(株)製の PLASMAN(プラズマン)を使用した。その装置外観を図 4 に示す。バインダー類を用いず、原料粉末のみを $7 \pm 0.01\text{g}$ に秤量し、 $\phi 20$ のグラファイト製のダイに充填させ、同じくグラファイト製のパンチにより 30MPa の加圧応力を作用させて、図 5 に示すヒートパターンで SPS 処理を行った。SPS 処理による電源の条件については、電流波形はパルス波とし、パルス幅 50%，ベース電流を 0A，パルス周期は 100Hz，ステップ時間は 600s とした。なお、加熱保持を行うまでの雰囲気は真空雰囲気 ($< 10\text{Pa}$) とし、試料温度測定は、1223K まではダイスホールドリリング中央部に先端を 15mm 埋め込んだ K(クロメル-アルメル)熱電対 ($\phi 2.5$) により測定し、それ以上の温度では赤外線放射温度計 (OPTEX 製 Thermo Hunter SH) によりダイス表面温度を推定した。さらに、これらの焼結条件については汎用パーソナルコンピュータ (PC) によって収録されるようになっており、ダイス温度、チャンバー内真空度、ダイスの変位量および電圧、電流量、電気抵抗値などの諸条件を収録した。

2.3 原料および焼成体の性状評価

原料粉末や焼成体の結晶の構造解析には、X 線回折 (XRD) 装置 リガク Multiflex (Cu-K α , 40kV-30mA) を用い、試料の粉末性状の観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM) 装置 Hitachi FE-SEM S-4800 (5~15kV)，または同 FE-SEM S-800 (5~15kV) を用いた。

焼成後の試料の気孔率測定には、封孔剤 (高真空用グリース) を塗布後、蒸留水によるアルキメデス法を利用した。また、焼成試料の硬度測定にはショア硬度 (HS) 計を利用した。圧縮強度測定には、インストロン万能試験機 (Instron フレーム No.5582) から荷重速度を 0.1mm/min により圧縮荷重を与え、装置のロードセル荷重を Instron Blue hill 2 ver.2.35 の制御ソフトに取り込み、圧縮強さを算出した。

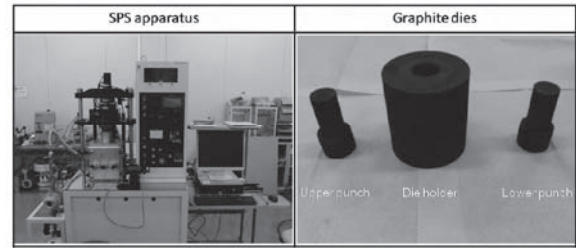


Figure 4 General view of SPS apparatus and graphite dies.

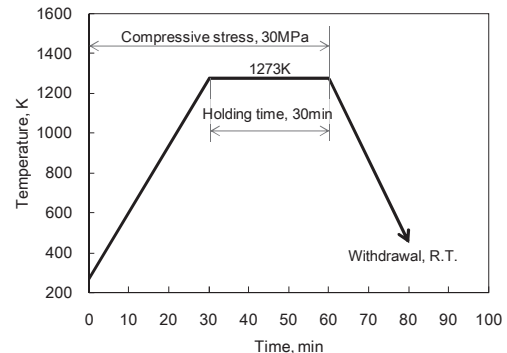


Figure 5 SPS heat treating diagram for operating at 1273K.

3. 実験結果および考察

3.1 SPS 焼成体の創製

図 6 に、SPS 処理中に得られた、温度、ダイス変位および真空度について示した。いずれの場合も、昇温加熱処理開始から 30min (1.8ks) 以内で所望の焼結処理温度に到達し、焼結処理中の温度のばらつきは $\pm 5\text{K}$ 以内に収まっている。またダイス変位は温度の上昇とともに大きくなり、ダイス内の体積が収縮しているが、焼結処理温度の上昇に関わらず、焼結温度到達時の真空度は大きな低下とはならないことがわかる。このダイスの変位量は、SPS 処理温度 673K では、1mm 程度であるのに対し、処理温度の最も高い 1273K のものは、最大で 10mm 程度を示している。さらにこのダイスの変位量の推移と一致するようにチャンバー内の真空度は、SPS 処理前の数 Pa 程度から、目的の SPS 処理温度に到達するまでに大きく上昇し 100Pa 程度となっている。その後、SPS 処理中には若干の真空度の低下も認められるが、概ね 30Pa 前後で推移する傾向にある。SPS 処理温度を 1273K としたものは、他の条件と比べて昇温中の真空度の低下が著しいばかりか、SPS 処理中にも大きな真空度の低下が認められ、試料から多大なガスの発生があることがわかる。このガスの発生に伴い試料の体積が小さくなり、大きなダイス変位につながったものと示唆された。

SPS 処理後に得られた、原料 P-S-550 の 873K 処理のものと、1273K 処理後に得られた SPS 焼成体の試料外観写真を図 7 に示す。試料表面には離型剤として使用した BN (ボロンナイトライド) を主成分とするスプレー (オーデック製 Whity Coat) に起因する白い箇所が確認されるが、基地部は艶のある黒色を呈している。焼成体は円筒形の形状を保持するものが得られており、SPS 処理

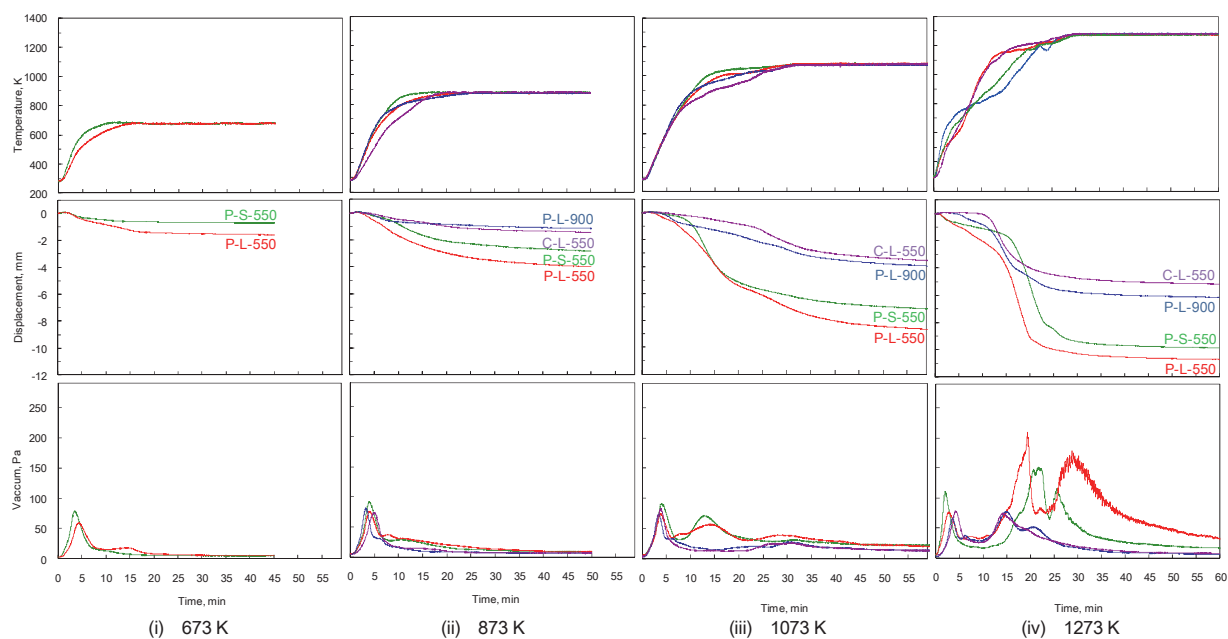


Figure 6 SPS conditions of several heat treating temperature.

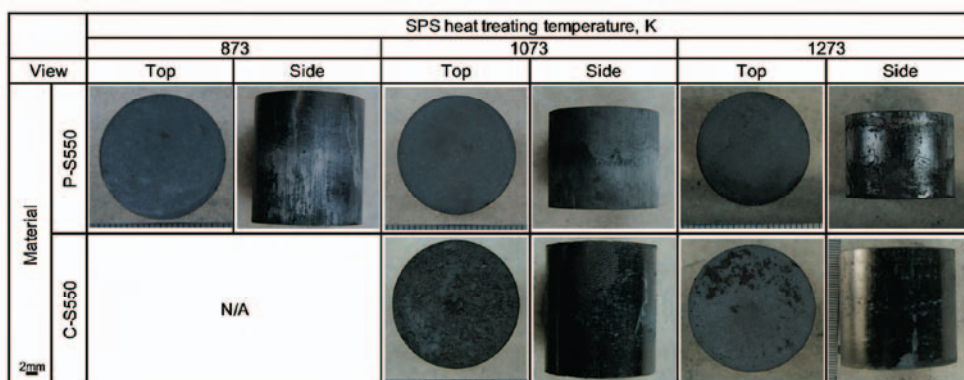


Figure 7 Macro-photographs of top and side view of cylindrical bulk obtained by several SPS heat treating conditions.

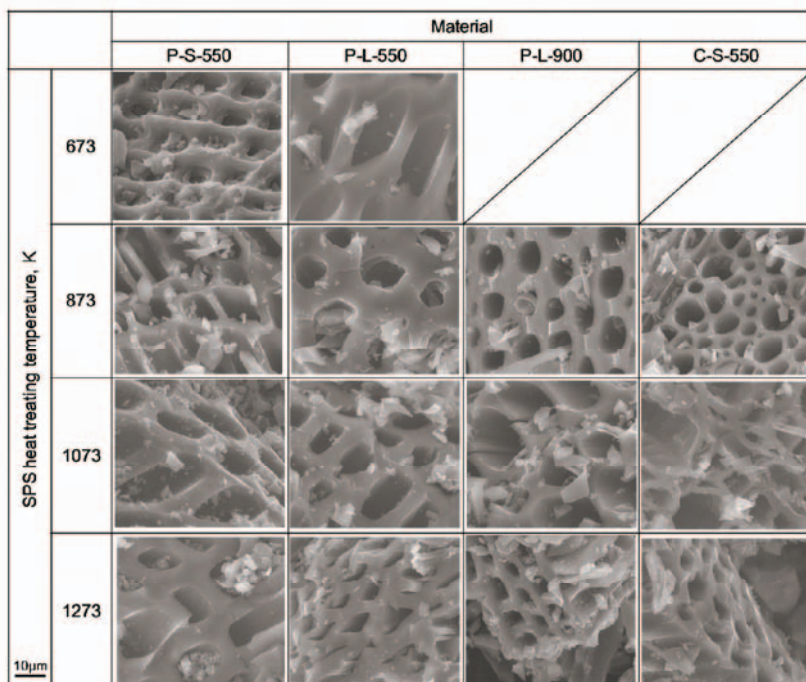


Figure 8 SEM photographs of cylindrical bulk obtained by several SPS heat treating conditions.

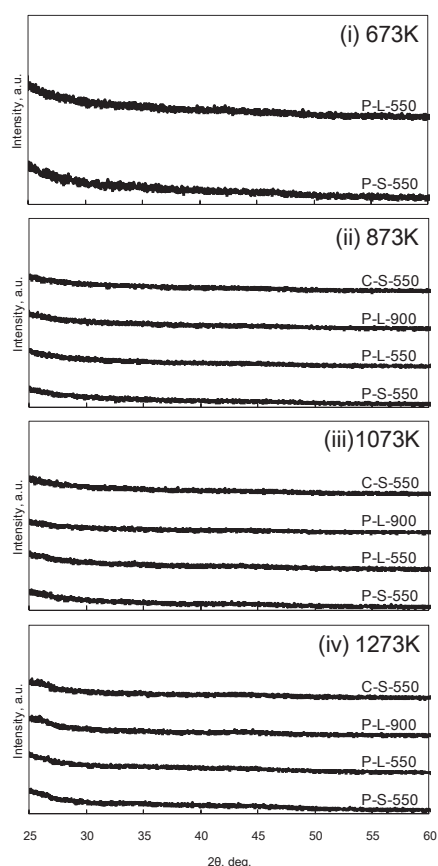


Figure 9 XRD patterns of cylindrical bulk obtained by several SPS heat treating conditions.

温度によって試料高さに違いが現れていた。すなわち、SPS 処理前には原料粉末重量はいずれも等しく、この試料高さの違いは、焼成中にガス成分となり減量したことによって、上述のように、SPS 処理中に負のダイスの変位を伴ったと考察される。この焼成体の試料のパンチ上面の中央部を SEM による観察を行った。その結果を図 8 に示す。いずれの試料にも、原料の SPS 処理前に観察された仮導管の組織が観察されたが、SPS 処理前後に大きな組織形態に差異は認められず、基地部については焼結に伴うネック成長や部分的な結合といった箇所も、他報告⁽²⁾と同様に認められなかった。

続いて、この SEM 観察した面についての XRD 測定結果を図 9 に示した。図より、いずれの試料も明瞭な回折ピークは認められず、極めて結晶性に乏しい構造を示していることがわかる。また、SPS 処理前後で比較するとその X 線プロファイルに違いが認められず、SPS 処理後においても炭化物や新たな化合物の出現も認められないことから、総じて SPS 焼成体は非晶質構造を有することがわかる。

次に、SPS 焼成体に及ぼす原料粉末の影響を調査するために、市販の純カーボンを原料とし、受け入れ材(購入したもの)とボールミル装置にて 48h(172.3ks)の粉碎処理を行ったものを SPS 焼成体の原料として SPS 処理を行った焼成体のマクロ写真と XRD 測定結果についてそ

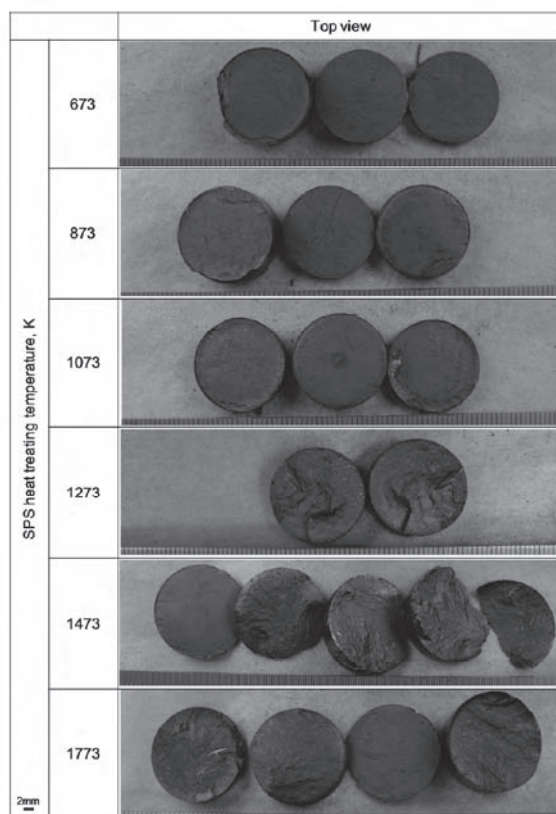


Figure 10 Macro-photographs of SPS heat treated samples obtained from pure carbon.

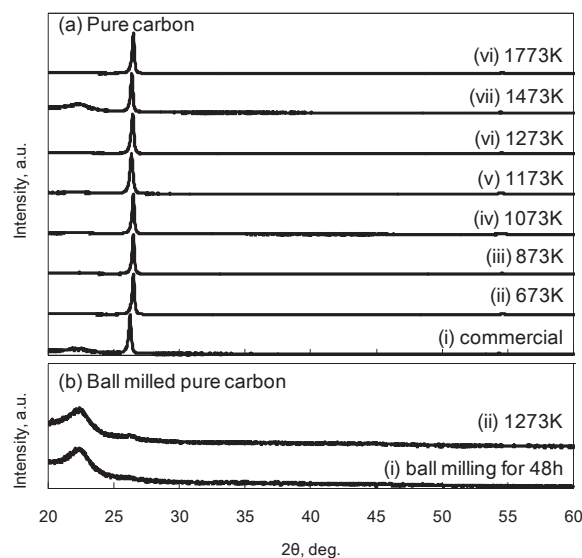


Figure 11 XRD patterns of SPS heat treated samples obtained from pure carbon and ball milled pure carbon.

れぞれ図 10, 図 11 に示す。

これより、純カーボンを原料とした場合、受け入れ材では XRD 測定より明瞭な回折ピークが現れており、粉末 X 線回折のデータ(ICDD #41-1487)に一致するピークが得られているものの、ボールミル処理を行ったものは、回折ピークが消滅してパイオカーボンとして用いた原料と同様のアモルファスカーボンの構造となっていることがわかる。しかし、純カーボンおよびボールミリングし

た純カーボンのどちらとも SPS 処理を行っても、図 10 のマクロ写真からも明らかなように、円筒形の形状を得ることはできず、ダイスから取り出した場合には崩壊した。なお、純カーボンについては、バイオカーボンの SPS 処理温度よりもさらに高い 1773K とした場合においても円筒形状を得るには至らなかった。SPS 処理後の XRD 測定からも明らかなように、純カーボンでは新たな相の発現には至らないが P/B(Peak to Background)比は向上し結晶性が向上したと考えられ、さらに回折ピークは、山根ら⁽¹⁶⁾の報告と同様に、低角度側へシフトする傾向となる。一方でボールミリングによって得られたアモルファスカーボンの場合は、SPS 処理前後においても結晶性が改善することなく、アモルファスの構造のままであることもわかる。

以上の結果から、マツやヒノキに起因するバイオカーボンを原料として用いた場合は、SPS 処理により強固な形状を有する焼結構造体が得られるばかりでなく、非晶質構造を有した焼成体となることがわかる。このことは、星井ら^(2, 17)が考察しているように、原料粉中に不純物として含まれる灰分などが接合に寄与しているのではないかと考察される。

3.2 SPS 焼成体の機械的性質

SPS 処理を行った供試材の硬度測定について、反発硬さとして一般的に行われているショア硬度計(HS)を用いて測定を行った。ショア硬度試験は、焼成体の円筒中心を切断し、エメリー紙にて研磨後バフによる琢磨までを行った試料表面 7 点を測定した。その測定値の平均をショア硬度(HS)とし図 12 に結果をまとめた。その結果の一例を試料 P-S-550 について顕微鏡組織とともに図 13 に示すが、試料外周部と内部とでは硬度に違いは現れておらず緻密な組織形態となっている。なお原料粉末を純カーボンとした場合については、前節で示したように焼成体を得ることが困難であったため硬度は評価出来なかった。

結果より、SPS 処理温度が上昇するにしたがって焼成体は高硬度を示すことがわかる。また、SPS 処理温度を 1273K としたものは、原料が P-S-550 のもので最大値の 83.3HS を示しており、一般の鋼材などの値として知られているものに比べて極めて高い値が得られていることがわかる。これは、星井らの高純度コークス粉を用いて 2073K(1800℃)で SPS 処理した結果⁽²⁾の 59HS を大きく上回っている。すなわち、熱分解を行ったバイオカーボンを SPS 焼成することによって材料中の不純物として存在していた K、Ca や Mg 成分といった灰分が炭素と反応したためと考察された。

図 14 に、アルキメデス法により算出した気孔率の測定結果について示した。なお本評価において純カーボンの理論密度は 2.26g/cm^3 (2.26Mg/m^3)とした。

その結果は、いずれの試料ともに、SPS 処理温度の上

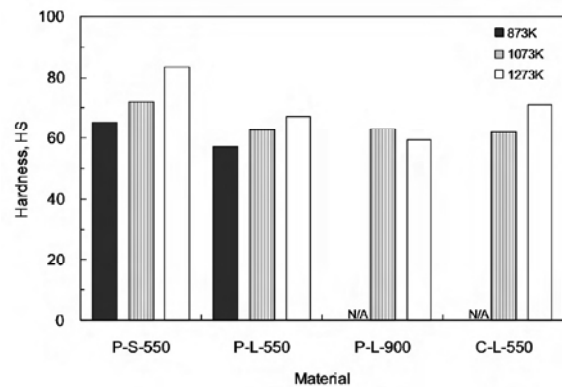


Figure 12 Hardness test results of cross sectional area in cylindrical SPS bulk specimen for several samples.

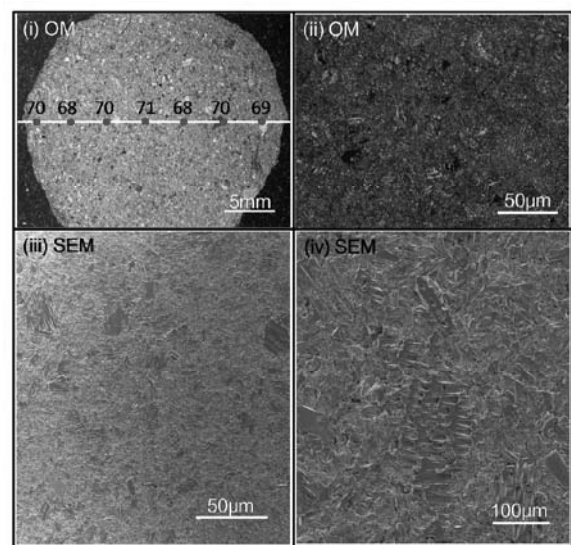


Figure 13 Optical microscope (OM) image and SEM images of cross sectional area in polished SPS bulk specimen. (sample: P-S-550, SPS treating temperature: 1073K)

昇とともに気孔率は低下する傾向を示した。原料の影響では、急速熱分解温度の高いものの方が気孔率はやや高い傾向を示し、ヒノキ由来のバイオカーボンよりもマツ由来のバイオカーボンの方がやや高い傾向となった。しかしバイオカーボンを原料とした試料の気孔率は低くても、P-L-550 の約 50% の値を示しており、純カーボンおよび純カーボンをボールミルしたもので約 40%、SPS 処理に用いたダイスパンチの気孔率である約 20% よりもはるかに高い値を示した。このことは、前述の星野らの結果⁽²⁾である $\rho=1.77\text{g/cm}^3$ (気孔率: 約 18%) よりも高く、これは本研究での SPS 処理中の圧力が 30MPa と星野らの 60MPa より低かったためと考察される。

続いて圧縮試験によって得られた圧縮応力-ひずみ曲線図について示す。図 15 より、SPS 処理温度が上昇するにしたがって圧縮強さは上昇する傾向を示すが、いずれの SPS 焼成体も比較材に用いた SPS の黒鉛パンチの圧縮強さ(113MPa)およびグラフの傾きから推定できる縦弾性係数を超える値は得られない結果となった。これは、圧縮強さ約 50MPa と最も高い値を示した C-S-550 の焼成体の気孔率は 60% 程度であり、他の文献値^(2, 17)

からの縦弾性係数と引張強さから複合則を用いて推定した値よりも高く、星井ら⁽²⁾の圧縮強さ 11.3MPa をおおきく凌ぐ値であることがわかる。また塑性変形領域も小さく、亀裂発生後に脆性的に破壊している。これは SPS 焼成体の表面が艶のある黒色であったこと、および圧縮試験によって崩壊をはじめた箇所は、焼成体内部の空隙率が高い組織であったことを考慮すると、SPS 処理により円筒形外周部がパルス通電によって強固に結合しており、試料内部の微小な空孔から亀裂が発生したためと考察される。

したがって、得られた SPS 焼成体の性状と機械的性質を評価基準として原料と SPS 処理温度との関係についてまとめると、表 2 のようになる。すなわち、マツおよびヒノキに由来するバイオカーボンを用いて SPS 処理を行った場合、1073K または、1273K での SPS 処理により良好な焼成体を得られるが、一部の組織を残した熱分解処理の適用や、純カーボンを用いた場合には SPS 処理をおこなっても強固な形状の焼成体を得られないことが示唆される。このように、熱分解処理したバイオカーボンを SPS 処理することで強固で多孔質の円筒形バルク焼成体を得られたのは、木材由来の原料のため、セルロースやヘミセルロース、リグニンなどの複合体から構成されており、SPS 処理中にこれらと木材の灰分が水素や、軽質化したタールなどとともに強固に結合したためであると考察される。また、マツ材の一部を熱分解した P-L-550-p 粉では、炭化処理が不十分となり試料中の含水率が他のものに比べて高かったために、強固な焼成体を得られなかったものと考察した。マツ由来のものの方がヒノキ由来のカーボ原料よりも焼成体後の機械的性質が良好となったのは、マツ由来特有の樹脂酸に起因するテレピン油、レジン類の効果⁽¹⁸⁾によるものと考察された。これらの SPS 処理を行うことによって使用した原料と積算電力との関係を図 16 に示す。

同図より、SPS 処理温度を上昇させるにしたがって積算電力は大きく増大しており、いずれの SPS 処理温度に

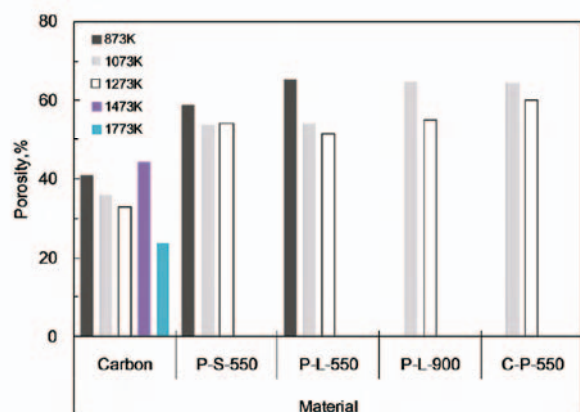


Figure 14 Results of analyzed porosity of SPS heat treated cylindrical bulk specimens for several SPS heat treating temperature.

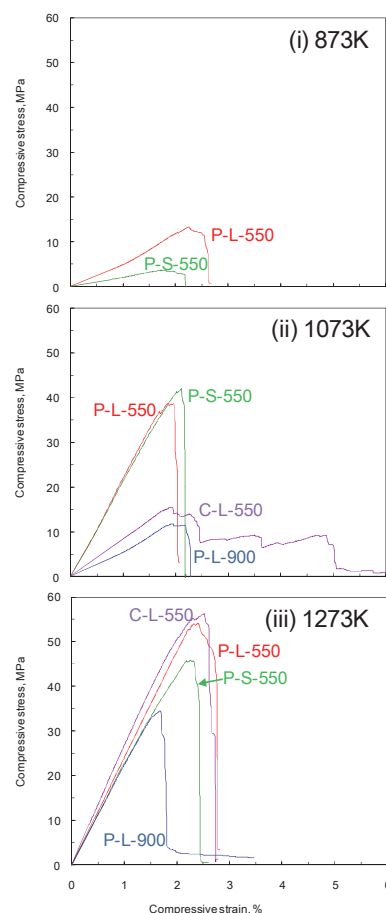


Figure 15 Relation between compressive stress and strain curves of SPS heat treated cylindrical bulk specimens for several SPS heat treating temperature.

Table 2 Influence of raw carbon materials and SPS heat treating temperature to SPS compacts.

SPS heat treating temperature, K	Material						
	P-S-550	P-L-550	P-L-550-p	P-L-900	C-S-550	Carbon	Carbon (Ball milled)
673	×	×	×	×	×	×	×
873	○	○	×	×	×	×	×
1073	◎	◎	×	○	○	×	×
1273	◎	◎	×	◎	◎	×	×
1473	-	-	-	-	-	×	×
1773	-	-	-	-	-	×	×

Symbol ◎:excellent, ○:good, ×:failure
Note: "×" means the SPS fabrication was collapsed and no data can be collected.

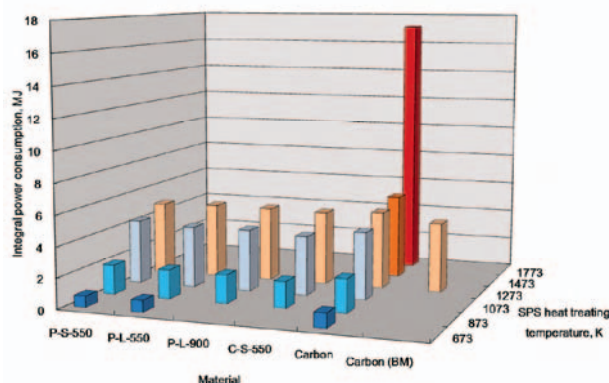


Figure 16 Relation between integral power consumption and initial powders for several SPS heat treating conditions.

においても原料試料に大きな影響を受けていない。また純カーボンについての積算電力もほぼバイオカーボンのものとほぼ同様に推移しているが、SPS 処理温度が 1773K のもので 16MJ と極めて大きな電力を投入しても強固な焼成体を得るには至らないことがわかる。一方で、原料にバイオカーボンを用いて SPS 処理を行った場合には、873K 処理で約 2MJ, 1073K で同 4MJ, 1273K で同 5MJ となっている。したがって、SPS 処理の原料粉末を純カーボンとするよりもバイオカーボンを用いた場合の方が積算電力は小さくても強固でありながら非晶質構造の円筒形焼成体を得ることができることがわかる。

以上より、マツおよびヒノキの間伐材を用いてチップ状に粉碎を行った後炭化処理を行い、熱分解処理を行ったバイオカーボンを用いて SPS 処理を行うことで、高硬度で高強度のバルク状のアモルファス構造部材の製造が可能であることを明らかにできたばかりでなく、軽量で良電性でもあることから、間伐材を利用した機能性を付与した新規バイオカーボン材料の開発につながるものと期待される。

4. 結言

広島県賀茂地方に自生する松(アカマツ, *Pinus densiflora*)および檜(ヒノキ, *Chamaecyparis obtusa*)の間伐材をチップ状に粉碎して炭化処理した後、熱分解処理を行ったバイオカーボンを用いてパルス通電加圧焼結(SPS)処理を行い、得られる焼成体の性状を明らかにした結果、以下の結論を得た。

1. マツおよびヒノキを原料としたチップを炭化処理した後のバイオカーボンは、一部に仮動管の組織を残存しているが非晶質構造を呈する。
2. マツおよびヒノキを原料とした粉末に 873K の低温で 30 分の SPS 処理を施すことにより焼成構造体を得ることができ、SPS 処理温度を上昇させることでより強固な焼成体を得る。また純カーボンを用いた場合、1773K と高温での SPS 処理を行っても焼成体を得ることはできない。
3. SPS 処理によって得られた焼成体は、気孔率は約 60%(理論密度: 2.26g/cm³)と高いものの、1473K の SPS 処理を行ったものは、マツ由来のバイオカーボンのもので、83HS と高硬度、圧縮強さ 50MPa を得る。
4. バイオカーボンを用いて SPS 処理を行った場合の積算電力は、673K 処理で約 1MJ, 873K で同 2MJ, 1273K で同 5MJ を示し、バイオカーボンは純カーボン(市販材: 純度 99.5%)のものに比べ低投入エネルギーで軽量かつ高硬度・高強度の非晶質構造炭素材を得ることができる。また、積算電力に及ばず間伐材原料由来の影響は小さい。

謝辞

本研究の一部は、平成 20 年度 低炭素社会の実現に向けた技術シーズ発掘・社会システム実証モデル事業(未利用森林資源由来の高機能炭素材料製造システムの開発による低炭素社会の実現)として実施されたものである。

また、試料の分析や討論にあたっては(独)産業技術総合研究所 バイオマスリファイナリー研究センター 遠藤貴士 氏および元 近畿大学特任教授 竹中啓恭 氏に御協力いただいた。

ここに記して、関係各位に感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 山本武志, 高田美佳, 中山隆之, 大柳満之: 放電プラズマ焼結における炭素粉末の焼結過程, **日本セラミックス協会 2005 年会・秋季シンポジウム講演予稿集**, 550, (2005)
- (2) 星井進介, 小島昭, 後藤政弘: 放電プラズマ焼結法による炭素焼成体の作製とその特性, **材料の科学と工学**, 40, 47-51, (2003)
- (3) Masao Tokita, Nobuyuki Tamari, Tomonari Takeuchi and Yukio Makino: Consolidation Behavior and Mechanical Properties of SiC with Al₂O₃ and Yb₂O₃ Consolidated by SPS, **粉末および粉末冶金**, 56, 788-795, (2009)
- (4) 小林慶三, 尾崎公洋, 西尾敏幸, 多田周二, 中山博行, 三上祐史: チタン繊維のパルス通電焼結, **粉末および粉末冶金**, 56, 763-767, (2009)
- (5) 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 川原正和, 大津康徳: 放電プラズマ焼結プロセスにおける焼結試料の構造形成に対する試料内部電流の効果, **粉末および粉末冶金**, 56, 744-751, (2009)
- (6) 山根健司, 石原茂久, 畑俊充: 放電焼結法により調製された木炭の電気的・熱的性質, **炭素**, 182, 95-100, (1998)
- (7) S. Hoshii, A. Kojima and M. Goto: Preparation of graphitic materials by spark plasma sintering method, **Journal of Materials Science Letters**, 20, 441-443, (2001)
- (8) 安野拓也, 成瀬哲也, 河野通, 川原正和, 鵜田正雄: 放電プラズマ法により作製された過共晶 Al-Si 合金の機械的性質に及ぼす微細組織の影響, **粉末および粉末冶金**, 56, 758-762, (2009)
- (9) 久保俊一, 土屋広志, 池内光治, 半田和行: C/C 複合材のパンタグラフすり板への適用, **電子情報通信学会技術研究報告**, 103(366), 1-4, (2003)
- (10) 今井嵩人, 内藤祐介, 山本武志, 大柳満之: 放電プラズマ焼結によるナノムライト基透光性複合セラミックス材料の作製, **日本セラミックス協会学術論文誌**, 114, 138-140, (2006)
- (11) 川越大輔, 井奥洪二, 藤森宏高, 後藤誠史: 放電ブ

- ラズマ焼結によるβ-リン酸三カルシウム透明体の作製, *日本セラミックス協会学術論文誌*, **112**, 462-463, (2004)
- (12) 植田雅巳, 森陽一, 橋本勝, 山室成樹, 棚瀬繁雄, 青井芳史, 岩佐美喜男, 境哲男: 固体高分子型燃料電池用炭素被覆ステンレス製セパレータの開発とその発電特性, *日本金属学会誌*, **71**, 545-552, (2007)
- (13) 本城貴充, 信木関, 久慈俊郎: ボールミル法により合成された炭素複合材料の構造および磁化特性, *粉体および粉末冶金*, **57**, 3-9, (2010)
- (14) エス・エス・アロイ(株): 木質残・廃材の急速熱分解システムの開発, *木質バイオマスエネルギー利用技術研究成果報告書*(平成 16 年 3 月), 木質バイオマスエネルギー技術研究組合 編, p78-110, (2004)
- (15) 黒田慶子: 樹木講座 2: 木部樹液の動きと樹木の健康, *樹木医学研究*, **11**, 83-88, (2007)
- (16) 山根健司, 石原茂久, 畑俊充: 木炭の構造変化に及ぼす焼結温度の影響, *炭素*, **186**, 2-6, (1999)
- (17) S. Hoshii, A. Kojima and M. Goto: Rapid baking of graphite powders by the spark plasma sintering method, *Carbon*, **38**, 1896-1899, (2000)
- (18) 山本幸一: マツ属放射柔細胞成熟の経年的・季節的経過, *北海道大学農学部演習林研究報告*, **39**, 245-296, (1982)