研究論文

炭化バガスにチタン粉末を複合化した放電プラズマ焼結体の力学的特性

神田 康行, 福本 功

琉球大学工学部機械システム工学科, 〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町字千原 1.

Mechanical Characteristic of Spark Plasma Sintered Composite Material Using Carbonized Bagasse and Ti Powder

Yasuyuki KANDA and Isao FUKUMOTO

Dept. Mechanical Systems Engineering, University of the Ryukyus, 1 Senbaru Nishihara-cho, Nakagami-gun, Okinawa 903-0213, Japan.

Received December 26, 2014

ABSTRACT

Bagasse is a by-product obtained from squeezed sugar cane. In this study, composite materials were fabricated from powder mixtures of carbonized bagasse and Ti, using spark plasma sintering (SPS). This achieves effective use of bagasse and mechanical strength improvement of carbon ceramics. TiC was synthesized by a chemical reaction between the carbon in carbonized bagasse and Ti powder during SPS. The flexural strength of the composite material fabricated by SPS was maximum at a Ti content of 1 vol.%, and decreased with increasing Ti content above 1 vol.%. The flexural strength of the composite material containing 3 vol.% Ti powder was significantly lower than that of the composite containing 1 vol.% Ti powder. Next, the mechanical properties of the composite materials were investigated using the finite element method (FEM) to examine crack propagation. FEM result suggests that crack coalescence in the composite material occurs during flexural deformation, because of the decrease in the distance between TiC particles as a result of the increased Ti content of the composite material.

KEY WORDS

carbonized bagasse, Ti powder, spark plasma sintering, composite material, finite element method, powder metallurgy

1 緒 言

木質材料のチップと熱硬化性樹脂を炭化したカーボン材料にウッドセラミックス^{1,2)}があるが、軽量、導電性、電磁シールド性などの様々な機能を有することが知られている。しかし、構造用材料に適用する場合は、機械的強度の向上が望まれている。

ところで、沖縄県の基幹作物にサトウキビがあるが、搾りかすのバガスは、毎年大量に排出されている。福本ら³⁻⁹⁾はバガスの高度有効利用を目的として、バガスの成形加工技術の開発を長年行っている。特に、バガスは製糖工場でボイラーの燃料として用いられていることから、毎年大量のバガス灰が発生し、また灰中にシリカ成分が多く含まれることに着目し、バガス灰と炭化バガスの複合材料を放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering, 以下 SPS と称す) により作製し、機械的性質の良好なる最適条件について検討している¹⁰⁾。

本研究は、炭化バガスの焼結体が導電性を有することに着目して、SPS を適用して、ウッドセラミックスに見られる脆さの改善を図ることを試みた。その際、付加価値を高めるた

め、チタン粒子との複合化を図り、炭化チタン TiC の合成と機械的強度の向上について検討した。

チタンは軽量かつ高い剛性を有し、さらに生体適合性に優れる特徴があることから、自動車、航空機、インプラント材料などに適用され、SPS により純チタンの高強度化¹¹⁾、Ti-Al 合金の作製¹²⁾、チタンと HAp の複合材料¹³⁾の作製などが検討されている。一方、チタンの化合物を SPS により合成する研究も行われている。例えば、林ら¹⁴⁾は、黒鉛粉末を充填した黒鉛製のダイス内に板状純チタンを埋没し、黒鉛製のパンチでダイスの上下を挟んだ後に SPS 焼結することで、純チタン表面に TiC 被膜層を形成している。また、チタン化合物を含む複合材料として、TiB₂-TiC 複合材料^{15,16)}、TiB₂-TiN 複合材料¹⁷⁾、SiC-TiC 複合材料¹⁸⁾などが SPS により作製されている。

本研究は、炭化バガスと Ti 粉末を用いて、SPS による TiC の合成を試み、また TiC 粒子による強化作用を目的として、炭化バガスにチタン粉末を体積比 0~10 % の範囲で混合させた複合材料に SPS を適用し、焼結体の機械的強度の高まる最

適条件について検討を行った。その結果、TiC 粒子が強化材の役割を果たし、機械的強度が向上することが明らかになった。そこで、有限要素法 (Finite Element Method, 以下 FEM と称す) により、炭化バガスとチタン粉末の複合材料をモデル化し、弾性応力解析とき裂進展解析を行い、複合材料の力学的挙動を明らかにしたので報告する。

2 実験材料と方法

炭化バガスは、十分に自然乾燥させたバガスを密閉容器にて蒸し焼き状態にし、その後に自動乳鉢で粉碎したものを用いた。複合材料の作製は、炭化バガスにチタン粉末 (住友シチックス, 純度 99.5 %) を体積比 0~10 % の範囲で混合した。そして、両者の混合粉末を黒鉛製のパンチ (直径 50 mm) とダイス (外径 90 mm, 内径 50 mm) に装填し、放電プラズマ焼結装置 (住友石炭鉱業 (株), Dr. sinter 2050) を用いて焼結した。SPS 焼結条件は、焼成温度 1823 K, 加圧力 30 MPa, 昇温時間 30 分, 保持時間 5 分である。

複合材料の機械的性質を検討するために、SPS により作製した焼結体を寸法 42 mm × 3.5 mm × 8 mm (長さ × 厚さ × 幅) に切り出して試験片を作製し、スパン 35 mm, クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の試験条件で三点曲げ試験を行った。その際に、荷重はロードセルからの出力をデジタルオシロスコープ (横河電気 (株), DL750P) で記録した。また、変位 δ は、クロスヘッドの移動量とし、クロスヘッドスピードの設定値とデジタルオシロスコープの測定間隔から計算した値を用いた。そして、三点曲げ試験により得られた荷重 P と変位 δ を用いて次式により曲げ応力 σ と曲げひずみ ε を算出し、曲げ応力-曲げひずみ線図を求めた。

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{6\delta h}{L^2} \quad (2)$$

ここで、 L はスパン、 h は試験片の厚さ、 b は試験片の幅である。また、焼結体の表面や曲げ試験後の破断面の側面を光学顕微鏡やデジタルマイクロスコープ (Keyence, VHX-1000) を用いて観察した。さらに、焼結体内の化合物を検討するために X 線回折 (Rigaku, Ultima IV) を行った。

3 実験結果と考察

まず、焼成温度に関する基礎的なデータを得る目的で、炭化バガス単体の焼結体の密度測定を行った。Fig. 1 に炭化バガス単体の焼結体の密度と焼成温度の関係を示す。炭化バガス単体の焼結体の密度は、焼成温度の上昇につれて高くなり、焼成温度 1823 K 以上で約 1.8 g/cm³ に収束する傾向を示した。次に、焼成温度 1823 K 以上の焼結体の X 線回折結果を Fig. 2 に示す。全ての焼成温度において黒鉛のピークが検出されており、焼成温度の上昇につれて大きくなっていることがわかる。また、焼成温度が 1873 K 以上では SiC のピークが大きく検出されることに対し、焼成温度 1823 K で

はピークが小さく検出されており、SiC の生成が少なくなっている。本研究では、炭化バガス粉末の C とチタン粉末の Ti からの反応により TiC の合成を試みるため、SiC の生成が少ない焼成温度 1823 K において複合材料を作製した。

次に、炭化バガスにチタン粉末を 0~10 % の範囲で複合化した焼結体を作製した。Fig. 3 にチタン粉末含有量 10 % の複合材料表面を光学顕微鏡で観察した結果を示す。図中の矢印に示すように、複合材料内には、楕円形状の第二相粒子が

Fig. 1 Change in the density of carbonized bagasse sintered body as a function of the firing temperature.

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of carbonized bagasse sintered body.

Fig. 3 Optical micrograph taken from the surface of the composite material containing 10 vol.% of Ti powder.

均一分散していることがわかる。そこで、楕円形状の第二相粒子を特定するためにX線回折を行った結果をFig. 4に示す。図より、黒鉛とTiCの強いピークが検出されている。このことから、楕円形状の第二相粒子は、炭化バガス粉末のCとチタン粉末のTiからの反応によって合成されたTiCであることが明らかになった。以降は、楕円形状の第二相粒子をTiC粒子と称する。Fig. 5に、各チタン粉末含有量におけるTiC粒子間距離を測定した結果を示す。TiC粒子間は、チタン粉末含有量の増加につれて短くなることわかる。Fig. 6に、三点曲げ試験により得られた各チタン粉末含有量の曲げ応力-曲げひずみ線図を示す。Fig. 7に、三点曲げ試験の結果を曲げ強度とチタン粉末含有量に整理した結果を示す。曲げ強度は、チタン粉末含有量1%で最大値を示し、以後、チタン粉末含有量の増加につれて低下する傾向となっている。なお、本研究で作製した複合材料のチタン粉末含有量1%の曲げ強度は70.6 MPaであり、ウッドセラミックスの曲げ強度は約23~27 MPa^{1,2)}である。このことから、本研究のSPS複合材料は、ウッドセラミックスよりも高強度なカーボンセラミックスとなっている。次に、試験片の破断状況を定性的

に検討するために、曲げ試験後のチタン粉末含有量3%の試験片側面を光学顕微鏡で観察した結果をFig. 8に示す。引張側表面から発生したき裂は、TiC粒子を迂回するように試験片内部へ進展している様子が認められる。

Fig. 6 Flexural stress - flexural strain diagram of the composite material.

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of composite material containing 10 vol.% of Ti powder.

Fig. 7 Change in flexural strength of the composite material as a function of Ti content.

Fig. 5 Change in the mean distance between TiC particles with Ti content in the composite material.

Fig. 8 Optical micrograph of flexural fracture surface for the composite material fabricated by SPS, showing crack propagation in the composite material.

以上のことから、チタン粉末含有量1%では、炭化バガス単体の焼結体よりも曲げ強度が高いことから、TiC粒子が強化材として効果を発揮していると考えられる。一方で、チタン粉末含有量が3%より増加すると、曲げ強度は低下する傾向にあることが明らかになった。

4 FEMによる複合材料の力学的特性の検討

TiC粒子が複合材料の曲げ強度に及ぼす影響を検討するために、FEMにより複合材料をモデル化し、弾性応力解析とき裂進展解析を行った。その際に、曲げ強度が最大値を示した後で低下する傾向にあるチタン粉末含有量0, 1, 3%について検討した。

4.1 FEM解析ソフトウェア

FEM解析には、著者らがC言語により自作したソフトウェアを使用した。本ソフトウェアは、全体剛性マトリックスの格納にCRS (Compressed Row Storage) 形式を適用し、その解法には対角スケール付共役勾配法¹⁹⁾を用いている。また、要素分割はデローニー三角形要素分割のソフトウェアであるtriangle²⁰⁾により行った。そして、FEM解析結果の応力分布図をMicro AVS 11.0 Rev. A Standard Edition ((株) ケイ・ジー・ティー)、き裂進展結果をParaView 4.2.0により可視化した。

FEM解析は三角形一次要素(三節点三角形要素)により行った。三角形一次要素の変位関数は次式で与えられる。

$$\begin{cases} u = N_1 u_1 + N_2 u_2 + N_3 u_3 \\ v = N_1 v_1 + N_2 v_2 + N_3 v_3 \end{cases} \quad (4)$$

ここで、 u は三角形要素内の x 方向の変位、 v は三角形要素内の y 方向の変位、 N_1, N_2, N_3 は形状関数、 u_1, u_2, u_3 は節点の x 方向の変位、 v_1, v_2, v_3 は節点の y 方向の変位である。また、三角形一次要素の要素剛性マトリックス $[K_e]$ は次式で与えられる。

$$[K_e] = tA[B]^T[D][B] \quad (5)$$

ここで、 t は板厚、 A は三角形の面積、 $[B]$ はひずみ-変位マトリックスである。また、 $[D]$ は応力-ひずみマトリックスであり、本研究では平面応力状態を仮定した。

4.2 FEM解析モデル

Fig. 9にFEM解析モデルと境界条件を示す。FEM解析モデルは、曲げ試験でき裂が発生・進展する中央付近の詳細領域とそれ以外の平均領域を設定した。複合材料のモデルは、詳細領域は母材の炭化バガス、TiC粒子およびTiC界面の三

相材料とし、平均領域は単相材料とした。ここで、詳細領域におけるTiC粒子の長径、短径および粒子中心間距離は、Table 1に示すデジタルマイクロスコープによる測定結果を用いた。なお、TiC界面の厚さは便宜的に $2.5 \mu\text{m}$ を仮定した。

次に、TiC粒子の詳細領域への配置方法をFig. 10に示す。まず、丸印のようにTiC粒子を詳細領域内へ等間隔(dx, dy)に配置する。次に、TiC粒子の配置に不規則性を与えるために、乱数を用いて再配置する。すなわち、図中Aの上下と左右の移動方向をそれぞれモンテカルロ法により決定し、 x 方向の mx 、 y 方向の my に粒子中心間距離(pd)の標準偏差の範囲に対して発生させた乱数を加減処理した移動量を用いてTiC粒子を再配置した。また、TiC粒子の配置は不規則性を有するため、FEM解析は5パターンの要素分割により行った。Fig. 11にチタン粉末含有量1%におけるFEM解析モデルの要素分割図を示す。要素分割が細かい領域が詳細領域であり、要素分割が粗い領域が平均領域である。Fig. 12にチタン粉末含有量1%における詳細領域の要素分割図を示す。図

Fig. 9 FEM analysis model and boundary condition.

Fig. 10 Method of TiC particle layout in FEM model.

Table 1 TiC particle size using finite element division.

Content of Ti Powder (vol.%)	Major axis of TiC particle (μm)	Minor axis of TiC particle (μm)	Center distance between TiC particles (μm)	Standard deviation of center distance between TiC particles (μm)
1	64.0	26.6	241.6	86.8
3	59.76	28.1	172.5	78.0

Fig. 11 Finite element division of composite material 1 vol.% of Ti powder.

Fig. 12 Finite element division of composite material 1 vol.% of Ti powder at detail area: a) Overview of detail area and b) Finite element division around TiC particle.

中(a)の矢印を付した箇所がTiC粒子であり、その周囲を拡大した(b)より炭化バガス、TiC粒子およびTiC界面の三相材料の要素分割図が確認できる。

FEM解析に用いた材料係数として、平均領域の弾性係数は曲げ試験の結果を用いた。また、詳細領域の炭化バガスとTiC界面の弾性係数と強度は、FEM試解析の結果と実験結果を参考にすることで決定した。Table 2にFEM解析に用いた材料定数を示す。ここで、TiC界面の強度は、TiCの合成が認められているため、炭化バガスよりも高い強度を仮定した。なお、TiC界面の弾性係数は便宜的に母材と同一としている。また、TiC粒子間距離の変化が複合材料の曲げ強度に及ぼす影響を検討するために、チタン粉末含有量3%の炭化バガスとTiC界面の強度は1%と同じとした。そして、TiCの弾性係数は文献(21)を参考に決定し、ポアソン比は全材料で0.3を仮定した。

Table 2 Material constants used in FEM analysis.

Content of Ti powders (vol. %)	Elastic modulus of matrix (GPa)	Strength of matrix (MPa)	Elastic modulus of average area (GPa)	Elastic modulus of TiC (GPa)	Elastic modulus of TiC interphase (GPa)	Strength of TiC interphase (MPa)
0	18.0	62.0	18.0	-	-	-
1	12.8		13.3	441	12.8	145
3	12.2		12.8		12.2	

4.3 き裂進展解析方法

本研究の複合材料は、カーボンセラミックスに分類されることから脆性材料と捉えることができる。そこで、FEMによるき裂進展解析は、松原らのき裂進展解析方法²²⁾を参考にFig. 13のアルゴリズムを適用した。すなわち、変位 δu を載荷した弾性応力解析結果において、最も主応力が高い要素内にき裂が発生する解析方法である。具体的なき裂進展解析のアルゴリズムについて述べる。今、変位 δu_i を載荷した*i*回目のFEM解析結果により、最も高い主応力 σ_1^{Max} とその要素番号 E^{Max} が得られたとする(Fig. 13中のA部)。この時に、 σ_1^{Max} が材料の破壊強度 σ_F 以上の場合は E^{Max} 内にき裂が発生する。一方、 σ_1^{Max} が σ_F よりも低い場合は E^{Max} 内にき裂は発生しない。ここで、本研究のFEM解析は、弾性応力解析であるため、全ての節点変位や要素応力は、載荷変位に対して比例的に増加する特性がある。このことに着目し、 E^{Max} 内にき裂が発生するために必要な比例増分量のパラメーターRを次式のように計算する。

$$R = \frac{\sigma_F}{\sigma_1^{\text{Max}}} \quad (6)$$

式(6)により計算されるRを全節点変位に乗算し、応力を再計算すると E^{Max} 内にき裂が発生する。よって、 $R > 1.0$ の場合は*i*+1回目のFEM解析の準備として載荷変位を $\delta u_i \times R$ に更新する。また、R値が非常に大きい場合は、試験片の破断により無負荷の状態に極めて近いことからFEM解析は終了になる。なお、Fig. 8より、き裂はTiC粒子を迂回しながら進展することから、TiC粒子に属する要素に破壊は発生しないと仮定した。また、き裂が発生した要素は、FEM解析から除くために弾性係数をほぼ0にした。

4.4 計算結果と考察

まず、弾性応力解析により試験片内の応力分布を検討した。Fig. 14に荷重を10 N載荷した試験片中央下端における主応力分布図を示す。図(a)より、母材単体ではほぼ一様な応力分布図であるが、(b)、(c)に示すように複合材料では高い主応力がTiC粒子に発生している。また、矢印を付したようにTiC界面では、母材とTiCの物性値の差異から応力集中により高い主応力が認められる。

次に、FEMによりき裂進展解析を行った。Fig. 15に母材単体の実験結果とFEM解析結果の曲げ応力-曲げひずみ線図の比較を示す。実験結果とFEM解析結果は良く一致していることが確認できる。Fig. 16に母材単体におけるき裂進展結果を示す。き裂は、図(a)に示すように試験片中央下端

Fig. 13 Flow chart of crack propagation analysis.

Fig. 14 Principal stress distribution at bottom of specimen center: a) Matrix only, b) composite material 1 vol.% of Ti powder and c) composite material 3 vol.% of Ti powder.

Fig. 15 Comparison of flexural stress - flexural strain diagrams predicted using FEM for the matrix material and that experimentally obtained for the matrix material.

Fig. 16 FEM result of crack propagation for the matrix materials: a) Occurrence of crack and b) Crack propagation for the upper side of the specimen.

Fig. 17 Comparison of flexural stress - flexural strain diagrams predicted using FEM and that experimentally obtained for the composite material containing 1 vol.% of Ti.

から発生し、その後は(b)に示すように試験片中央上端へ直線的に進展する結果となった。Fig. 17にチタン粉末含有量1%の実験結果とFEM解析結果の曲げ応力-曲げひずみ線図の比較を示す。ここで、FEM解析結果の差異は、各要素分割パターンでTiC粒子の配置が異なるために生じている。図より、FEM解析結果は実験結果に近い結果となっている。Fig. 18にチタン粉末含有量1%のき裂進展結果を示

Fig. 18 Result of crack propagation in the composite containing 1 vol.% of Ti: a) Several crack occurrence of around TiC particles at lower side of specimen, b) Occurrence of main crack, c) Temporal stop of main crack and occurrence of crack around TiC particle, d) Crack propagation for upper side of specimen.

Fig. 19 Comparison of flexural stress - flexural strain diagrams predicted using FEM and that experimentally obtained for the composite material containing 3 vol.% of Ti.

す。なお、き裂進展結果を詳細に検討するために要素分割は可視化していない。まず、き裂は(a)のように試験片中央下端のTiC界面から発生し、その後、TiC界面から発生したき裂が(b)のように試験片上端へ進展する。今後、試験片上端へ進展するき裂を主き裂と称する。主き裂は、TiC界面を迂回するように進展する場合や(c)のように一旦進展が停止した後にTiC界面から発生したき裂と合体する場合が認められた。その後、主き裂は(d)に示すように試験片上端に進展する結果となった。Fig. 19にチタン粉末含有量3%の実験結果とFEM解析結果の曲げ応力-曲げひずみ線図の比較を示す。図より、チタン粉末含有量3%のFEM解析結果も実験結果と近い結果となった。Fig. 20にチタン粉末含有量3%におけるき裂進展結果を示す。図より、チタン粉末含有量3%のき裂進展結果は、1%と同様な結果となっている。しかし、(a)に示すようにTiC界面から発生したき裂が相互に合体した後で、主き裂と合体する様子が認められた。その後主き裂は、(b)のように試験片上端に進展する結果となった。Fig. 21に実験結果とFEM解析結果の曲げ強度の比較を示す。図より、FEM解析の曲げ強度はチタン粉末含有量1%では70.0 MPa、3%では65.4 MPaであり、実験と同様な傾向となった。よって、複合材料の曲げ強度は、チタン粉末含有量の増加につれてTiC粒子間距離が短くなり、TiC界面に発生したき裂の相互合体が促進されるために低下することが明らかになった。

5 結 言

本研究では、サトウキビバガスを用いたカーボンセラミックスのSPSによる高強度化を目的として、チタン粉末含有量を体積比0~10%の範囲において変化させ、炭化バガスとチタン粉末の複合材料を作製した。さらに、FEM解析モデルを作成し、その力学的特性を検討した。得られた結果を以下に示す。

- (1) X線回折の結果、炭化バガスとチタン粉末を複合化することにより、TiCの化合物の合成が認められた。

Fig. 20 Result of crack propagation in the composite containing 3 % of Ti: a) Occurrence and combination of crack at TiC particle, b) Crack propagation for upper side of specimen.

Fig. 21 Comparison of flexural strength predicted using FEM and those experimentally-obtained for the composite material containing 1 vol.% of Ti.

- (2) 複合材料の曲げ強度は, チタン粉末含有量 1 % で最大値を示し, それ以上に増加すると低下した. また, 破断面の観察結果から, き裂は TiC 粒子を迂回するように進展する様子が認められた.
- (3) FEM を用いた複合材料の弾性応力解析の結果, 母材と TiC 粒子の物性値の差異に起因して, TiC 界面に応力集中による高い主応力が発生した.
- (4) FEM によるき裂進展解析の曲げ強度は実験結果と同様な傾向を示した. このことから, チタン粉末含有量が増加すると TiC 粒子間距離が短くなることにより, TiC 界面から発生したき裂の相互合体が促進されるため, 曲げ強度は低下することが明らかになった.

謝 辞

本研究を遂行するにあたり, 当時大学院生であった宮脇克悠, 稲福裕司, 卒研生の堀淵孝太郎, 福田悠太, 村家陽子, 菅裕貴, 伊東尚志君らの熱心な協力を得た. ここに記して深く謝意を表す.

文 献

- 1) T. Okabe, et al.: Wood ceramics, Uchida Rokakuho (1996).
- 2) T. Okabe, K. Saito, M. Fushitani, M. Otsuka: "Mechanical Properties of Porous Carbon Material: Woodceramics", *J. Porous Materials*, **2** (1996) 223-228.
- 3) I. Fukumoto, Y. Kurogi, S. Mekaru, K. Nakayama: "Injection Molding of BMC-Filled Bagasse Fiber", *Trans. Jpn. Soc. Mechanical Engineering Series C*, **59** (1993) 1547-1552.
- 4) I. Fukumoto, S. Mekaru: "Development of Bagasse-Filled BMC Injection Molding", *Proceedings of the Thirty-Seventh Japan Congress on Materials Research* (1994) 199-203.
- 5) I. Fukumoto, S. Mekaru: "Determination of Optimum Condition for Injection Molding of Composites Material Using Bagasse Fiber", *J. Jpn. Soc. Polymer Processing*, **10** (1998) 898-905.
- 6) Y. Cao, I. Fukumoto: "Evaluation of Mechanical Properties of Injection Molding Product Reinforced By Bagasse Fiber", *Trans. Jpn. Soc. Mechanical Engineers Series C*, **71** (2005) 1071-1076.
- 7) Y. Cao, S. Shibata, I. Fukumoto: "Mechanical Properties of Biodegradable Composites Reinforced with Bagasse Fibre before and after Alkali Treatments", *Composites: Part A*, **37** (2006) 423-429.
- 8) S. Shibata, Y. Cao, I. Fukumoto: "Study of the Flexural Modulus of Natural Fiber/Polypropylene Composites by Injection Molding", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100** (2006) 911-917.
- 9) S. Shibata, R. M. Bozlar, I. Fukumoto, Y. Kanda: "Effects of Injection Temperature on Mechanical Properties of Bagasse/Polypropylene Injection Molding Composites", *BioResources*, **5** (2010) 2097-2111.
- 10) I. Fukumoto, E. Nakamura, Y. Kanda: "Fabrication of Composite Material Using Bagasse Ash and Carbonized Bagasse by Spark Plasma Sintering", *Trans. Jpn. Soc. Mechanical Engineers Series A*, **78** (2012) 201-212.
- 11) T. Ohno, M. Kubota: "Spark Plasma Sintering of Mechanically Milled Pure Titanium with Stearic Acid Additive", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **57** (2010) 327-332.
- 12) H. Fujiwara, T. Kawabata, H. Miyamoto, K. Ameyama: "Mechanical Properties of Harmonic Structured Composite with Pure Titanium and Ti-48 mol%Al Alloy by MM/SPS Process", *J. Jpn. Int. Metals and Materials*, **77** (2013) 522-526.
- 13) T. Ohno, M. Kubota: "Effect of Mechanical Alloying Conditions on Mechanical Properties of Ti-HAp Composite Materials", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **58** (2011) 227-232.
- 14) T. Hayashi, K. Matsuura, M. Ohno: "TiC Coating on Titanium by Carbonization Reaction Using Spark Plasma Sintering", *J. Jpn. Inst. Light Metals*, **62** (2012) 233-236.
- 15) S. Sugiyama, M. Kimura, K. Asari, T. Yoshida, T. Atsumi, H. Taimatsu: "Synthesis of a TiB₂-TiC Composite by Reactive Spark Plasma Sintering of B₄C and Ti", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **45** (1998) 1065-1070.
- 16) A. M. Locci, R. Orrù, G. Cao: "Simultaneous Spark Plasma Synthesis and Densification of TiC-TiB₂ Composites", *J. Am. Ceramic Society*, **89** (2006) 848-855.
- 17) S. Sugiyama, K. Asari, H. Taimatsu: "Synthesis of TiB₂-TiN Composites by Reactive Spark Plasma Sintering of BN and Ti", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **46** (1999) 383-389.
- 18) X. Zhou, Y. Wang, T. Li, X. Li, X. Cheng, L. Dong, Y. Yuan, J. Zang, J. Lu, Y. Yu, X. Xu: "Fabrication of Diamond-SiC-TiC Composite By a Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis Method", *J. Euro. Ceramic Society*, **35** (2015) 69-76.
- 19) K. Hayami, N. Harada: "On the Effectiveness of Diagonally Scaled Conjugate Gradient Algorithm on Vector Computers", *Trans. Info. Processing Society of Japan*, **30** (1989) 1364-1375.
- 20) J. R. Shewchuk: "Delaunay refinement algorithms for triangular mesh generation", *Computational Geometry*, **22** (2002) 21-74.
- 21) The Japan Institute of Metals and Materials: *Metal data handbook*, Maruzen (2004) 260.
- 22) H. Matsubara, T. Edo, H. Hara: "Discontinuous Analysis Model and Crack Propagation Analysis for Fracture Network in Brittle Rock Mass", *Trans. JSCES*, No. 20120017 (2012).