

## 爆発衝撃加圧法による炭化珪素の合成.

藤原修三\*, 佐藤孝雄\*\*, 日下部正夫\*\*\*

珪素と炭素の混合粉体を平面状爆発衝撃加圧することにより、炭化珪素を合成することを試みた。その結果、炭化珪素(SiC)の生成には、(1)衝撃残留温度が珪素の融点以上であること、(2)炭素源の粒径が十分小さく、かつ、揮発成分が少ないことが必要条件であり、微細なカーボンブラックを炭素源とした場合、最大60%の収率でSiCが得られた。X線回折の結果、生成したSiCはすべて $\beta$ 型であり、結晶子の大きさは300~2,000Åで、かつ、かなりのひずみが残留しており、SiC生成収率の増加に伴い、結晶子は増大し、ひずみが減少する傾向を示した。実験結果より、SiCの生成は、衝撃残留温度下で融解した珪素と炭素源粒子の拡散速度が律速の表面反応であることが推定された。

## 1. はじめに

近年、有用な新材料としてセラミックス類が注目されているが、炭化水素はセラミックスの代表的なものの一つであり、古くから、研磨材、発熱材として広く利用されている。一方、高温域における化学的安定性、機械的強度が優れていることから、窒化珪素とともに、高温ガス用タービンの部品等、高性能な構造材料として利用することの開発研究が行なわれている。セラミックス類は、通常、粉体として合成されるが、これを構造材料として使用するには、粉体を高強度の固化体に成形加工しなければならない。セラミックスの固化は粉体を高温下で焼き固める方法、すなわち、焼結方法によるのが一般的である。炭化珪素は、極めて焼結性が悪く、このため、粉体粒径を小さくし表面エネルギーを増大させて反応活性化させたり、焼結助剤を添加する方法が一般的に行なわれている。特殊な例として、爆発衝撃のような動圧力により粉体を処理し、結晶子径を小さくするとともに、ひずみ(格子欠陥等)を与え粒子を活性化する方法が報じられている<sup>1)2)</sup>。我々は、反応活性なSiC、すなわちサブミクロン域の微粒子で、大きな残留ひずみを有したSiCを合成する方

法として、爆発衝撃加圧方法に注目し、合成方法を検討した。SiCの爆発衝撃による合成に関しては、Dharmatejaらが珪素(以後Siと記す。)を含む有機物を爆発処理し、 $\alpha$ および $\beta$ 型のSiCを得たことがBatsanov<sup>3)</sup>により報じられている。

また、鈴木<sup>4)</sup>は、カーボンブラックと、チタン、Si、ジルコニウムの各々混合物を円筒型爆発衝撃加圧方法により処理し、回収物の中に炭化物が存在することをX線回折により確認している。Batsanov、鈴木らの報告には、SiCの生成が述べられているだけで、生成条件、生成物の特性等の探索は行なわれていない。我々は、平面型爆発衝撃加圧方法により、Siと炭素の混合物を処理し、出発原料の種類、衝撃圧力(温度)等の効果と生成したSiCの特性を追及した。

## 2. 実験方法

合成実験を二つのシリーズ(実験-I, II)に分けて行なった。実験-Iは主に圧力(温度)の効果を調べ、実験-IIで、粒度、混合比、炭素種の効果を調べた。Fig. 1に加圧方法の概要を示す。Aは直接法でBは飛翔体衝突法である。主爆薬にはニトロメタンとRDXを含む粘土状爆薬(SP-20と記す。)を用いた。主爆薬を外径、内径が各々76, 67mmの硬質塩ビ管に充填した。SP-20は、油圧プレスで0.5~2.5トンの総荷重で加圧することにより、最大密度 $1.685 \pm 0.005 \text{ g/cc}$ のものが得られ、これは爆速 $7.90 \pm 0.01 \text{ km/sec}$ を示す。直接法の薬長(h)は30mm、飛翔体衝突法では50mmとした。飛翔板は直径が76φmmで、厚さが2, 3, 4mmの三種の鋼板を用いた。飛翔距離(l)は15mmである。

試料容器はSUS-304製で、試料空間は20φ×5mm

昭和63年5月2日受理

\*化学技術研究所

〒305 茨城県つくば市東1-1

TEL 0298-54-4788

\*\*太平洋ランダム株式会社

〒931 富山市岩瀬赤田町9

TEL 0764-38-1211

\*\*\*ミドリ安全工業株式会社

〒340 埼玉県草加市稲荷5-27-1

TEL 0489-35-1841

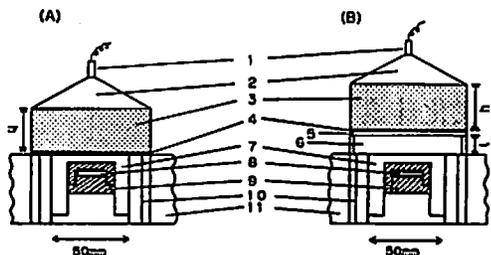


Fig. 1 Plane shock compression and recovery devices.

1. detonator, 2. explosive lens, 3. main charge, 4. PMMA attenuator, 5. copper plate, 6. air gap, 7. steel container, 8. specimen, 9. SUS container 10. steel ring, 11. lead block

である。Fig. 1に示すように、試料容器は、スチール容器に入れられ、同心円状のスチール管、鉛ブロックをモーメントムトラップ材として用いることにより、試料の確実な回収ができる。

実験-IではNO. I-1~8の8種類の試料を調製した。使用したSi粉末はセイシン企業製HiSi-6000でその平均粒径は3 $\mu$ である。炭素源として、カーボンブラック(片山化学製)とグラファイト粉を用いた。グラファイト粉の粒径は44 $\mu$ 以下(平均:  $d=30\mu$ 程度)カーボンブラックは1 $\mu$ m以下である。二種類の炭素源はまず、アルゴン雰囲気下、650 $^{\circ}$ Cで20時間焼成し揮発分の除去を行なった後、Si粉末と化学量論化に混合し、エタノールに湿して攪拌後、赤外線乾燥器で乾燥し、これを試料とした。試料は、3,000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、油圧プレスにより容器へ圧填される。Table 1に実験-Iの各試料の充填密度、加圧条件等の詳細を示す。実験-IIでは各種の炭素源を用いた。(Table 2参照) No. II-1~3ではカーボンブラック(東海カーボン製, S-3H,  $d=0.025\mu$ ), II-4ではIシリーズと同一のグラファイトを、II-8, II-9は各々、煙火用の松炭、桐炭を用いた。松、桐炭ともに揮発分の多い炭化不十分な非晶質炭素、すなわちカーボンブラックと同種の炭素源であり、凝集体の見掛けの粒径は60 $\mu$ 程度あるが、実際の粒子の大きさはカーボンブラック程度と思われる。II-4, 5, 6には各々、エポキシ樹脂、フルフリルアルコール、グラニュー糖を炭化したものを用いた。

炭素含有量を考慮して、各々の炭素母材をSi粉と混合し、650 $^{\circ}$ C, Ar雰囲気下、20時間の焼成により炭化したものを試料とした。これらの炭素源の粒径は44 $\mu$ 以下である。II-11, 12の炭素源には、フルフリルアルコールを炭化して得られる炭素粉を分級し、平均粒径:  $d=20\mu, 3\mu$ のものを得てこれを用いた。熱分解で

Table 1 Specimens and shock compression systems for Series-I experiment.

shot NO.	specimen conditions			shock generating systems		Hugoniot parameters			
	composition	weight	$\rho$ (g/cc)	TMD <sup>(1)</sup>	method	explosive/mass	$P_H$ (GP <sub>a</sub> )	$T_H$ ( $^{\circ}$ K)	$T_R$ ( $^{\circ}$ K)
I-1	Si/graphite	2.52 g	2.04	87.4	contact	NM/120g <sup>(7)</sup>	9 <sup>(9)</sup>	870 <sup>(10)</sup>	840 <sup>(11)</sup>
I-2	"	2.27	1.81	79.1	flyer <sup>(8)</sup>	SP/259g <sup>(8)</sup>	31	2700	2400*
I-3	"	2.27	1.81	79.1	contact	SP/167g	15	1200	1100
I-4	"	2.37	1.88	82.1	flyer <sup>(8)</sup>	SP/287g	25	1900	1700*
I-5	Si/C. B <sup>(1)</sup>	1.79	1.42	62.0	contact	NM/120g	4.5	900	—
I-6	"	2.00	1.60	69.5	flyer <sup>(8)</sup>	SP/259g	26	3000	2700**
I-7	"	1.96	1.56	68.1	contact	SP/173g	12	1500	1400
I-8	"	1.67	1.57	68.6	flyer <sup>(8)</sup>	SP/289g	13	1600	1500

(1) C. B; carbonblack. (2) TMD; theoretical maximum density of mixtures (%). (3) copper, 2mm. (4) copper, 3mm. (5) copper, 2mm. (6) copper, 5mm.

(7) NM; nitromethane. (8) SP; plastic explosive containing RDX (80 w %) (9)  $P_H$ ; calculated shock pressure, (10)  $T_H$ ; residual temperature

\*; higher than melting point of Si, \*\*; higher than boiling point of Si.

Mean particle diameter of graphite and carbonblack is 30 and 0.025 $\mu$ , respectively.

Table 2 Specimens and shock compression conditions for Series-II experiment.

Shot NO.	specimen conditions			explosive (6)		Hugoniot parameters		
	composition	V. M (%) (5)	weight	TMD (4)	P <sub>H</sub> (GPa)	T <sub>H</sub> (°K)	T <sub>R</sub> (°K)	
II-1	Si/C. B (1)	4.0 (3)	2.0	69.5	28	3400	3000	
II-2	Si/C. B	"	2.0	69.5	28	3400	3000	
II-3	Si/C. B	"	2.2	69.5	28	3400	3000	
II-4	Si/graphite	1.3	2.5	87.0	37	2500	2200	
II-5	Si/PC (2) (furfuralcohol)	12.1	2.0	69.5	28	3400	3000	
II-6	Si/PC (epoxipolymer)	14.1	1.6	56.0	20	4100	3800	
II-7	Si/PC (sugar)	12.9	2.0	69.5	28	3400	3000	
II-8	Si/PC (pine tr.)	24.8	2.2	76.5	31	2900	2600	
II-9	Si/PC (paulownia)	26.9	2.0	69.5	28	3400	3000	
II-10	Si/PC (furfur)	12.1	2.2	76.1	31	2900	2600	
II-11	Si/PC (furfur)	12.1	2.2	76.1	31	2900	2600	

(1) C. B; carbonblack. (2) PC; pyrolytic carbon. (3) V. M; percent of volatile materials. (4) TMD; theoretical maximum density ratio (%).

(5) all experiments were done by flyer impact method, where copper flyers with 2mm thickness were used.

P<sub>H</sub>, T<sub>H</sub> and T<sub>R</sub> are calculated shock pressure, shock temperature and residual temperature, respectively.

得られた炭素源は炭化が不十分で、Table 2に示すように揮発分を含有している。

II-1~10までに使用したSiは実験-Iに用いたものと同一であり、II-11においては $d=13.5\mu$ のものを使用した。II-1,2,3は、Siと炭素の混合比を変えたもので、順に、20% (重量)炭素過剰、化学量論比、20%Si過剰の混合物である。II-1~11までの試料は、3,000kg/cm<sup>2</sup>の加圧により試料容器に圧填された。Table 2に試料の明細、使用薬量等を示す。

爆発処理後、容器を回収し、施盤加工により、容器内部の試料を取り出し、試料の色調、硬集度をまず肉眼観察する。その後、粉碎し、X線回折法によるSiC、Siの各種の分析を行なう。また、SiC以外の成分を除去するため、回収試料を大気中、800~850℃で1時間焼成し、炭素の酸化を行なった後、HNO<sub>3</sub>/HF混酸で10分間化学処理し、さらに残留物の水洗を行なった。最終残留物に対して、粉末X線回折法による各種の分析、ならびに走査電顕による写真撮影を行なった。

### 3. 実験結果

実験-I, IIにおいて、すべての試料を完全に回収することができた。実験-Iの試料では、X線回折分析の結果、No I-6にだけβ型のSiCが存在することが確認できた。原料に通常の方法で合成されたβ-SiC(α型を10%含有)を既知重量だけ混合し、X線回折線のピーク高さより検量線を作成し、検量線との比較からSiC含有量を求めた。No. I-6試料中のβ-SiC量は3.4~4.4%であった。また、酸化、および薬品処理の結果、No. I-6の試料から6.4%の灰色の残留物が得られ、その他の試料では、No. I-1が1.4%で他はすべて1%以下であった。これらの残留物に対してX線回折を行なった結果No. I-6の試料にだけ、Fig. 2に示すような明確なβ-SiCの回折パターンがみられ、他の試料からはピークの確認ができなかった。以上の結果から、No. I-6の試料の反応収率は5%程度であり、他の試料の収率は零に近いと思われる。No. I-6から得られたβ-SiCに対して、結晶性の良好ならSi粉末を標準試料として、X線回折結果をHallの方法<sup>9)</sup>によりプロットしたのがFig. 3である。図の直線勾配と縦軸切片より、残留ひずみ量として $1.2 \times 10^{-3}$  (0.12%)、結晶子径として470Åが得られる。

Fig. 4はSiC粒子の走査電顕写真(SEM)で

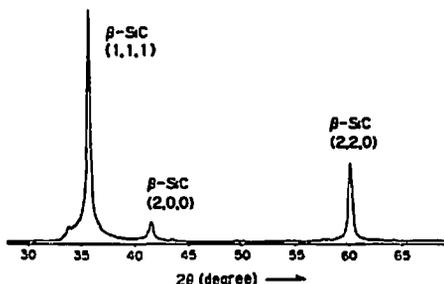


Fig. 2 Xray diffraction pattern for explosive shock synthesized  $\beta$ -SiC (Cu,  $K_{\alpha}$ )

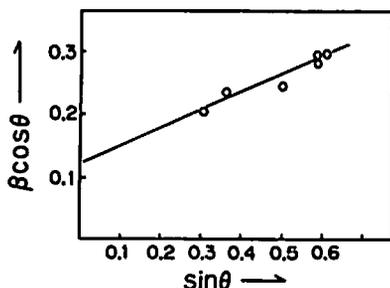


Fig. 3 Hall's plot for explosive shock synthesized  $\beta$ -SiC. Xray source ; Cu,  $K_{\alpha}$ .

る。Aは、No. I-6、BはII-1の実験で合成された $\beta$ -SiCである。Cは、No. I-4と同様な試料を常圧Ar雰囲気下で、SiCの生成反応が起こる温度、すなわち1400℃で、3時間加熱を行なって得られた $\beta$ -SiC粒子の写真である。

シリーズIIの実験は、シリーズIの実験結果に基づいて行なったものですべての試料から $\beta$ -SiCの存在が確認された。Table 3に、 $\beta$ -SiCの生成収率、結晶子径、残留ひずみ、試料に残存している未反応珪素粉末中のひずみ量を示す。収率は、実験-Iと同様に、X線回折法と化学処理方法の両方で求めた。前者の方が高い収率を与えるが、これは衝撃合成された $\beta$ -SiCは化学的に活性なため化学処理の過程で消失しやすいからであろう。したがって、X線回折法により求めた収率が真の値に近いものと考えられる。この値(生成収率)と生成したSiCの結晶子、および、ひずみの値をプロットとしたのがFig. 5である。収率の高い試料ほど結晶性が良くなる傾向があり、これはFig. 4の電顕写真、Bにも示されている。Fig. 6は試料中に残存している未反応珪素のひずみ量と生成したSiCの収率との関係をプロットしたものである。この場合も、高収率になると残留珪素のひずみが減少する傾向は明白である。

#### 4. 考 察



Fig. 4 Electron micrograph of  $\beta$ -SiC particles.  
A ; synthesized in Shot NO. I-6 experiment.  
B ; synthesized in Shot NO. II-1 experiment.  
C ; synthesized by usual method. (1400°C, 3 hr heating)

#### 4.1 衝撃特性値の推定

実験、I、IIで試料中に生じる入射衝撃波特性値の推定を試みた<sup>10)</sup>。特性値として入射衝撃圧力(以後 $P_H$ と記す。)、試料が衝撃圧( $P_H$ )下で熱平衡にあると仮定した衝撃温度( $T_H$ と記す。)、また圧力解放時の残留温度( $T_R$ )を求めた。炭素とSiの混合物のウゴノデータがないので、両物質の個別ウゴノデー

<sup>10)</sup>Fig.1のように偏平な形状の試料で、かつ、容器との衝撃インピーダンス差が大きい場合、下部容器界面からの反射衝撃波や試料と容器の側面壁から中心部へ進行してくる二次元的衝撃波の効果を考慮する必要がある<sup>7)</sup>。しかし、SiCの生成に重要と思われる温度上昇は、最初に入射する衝撃波圧力( $P_H$ )に強く依存するので、入射衝撃波特性の推定を行なった。

Table 3 Summary of experimental results for Series-II experiment.

shot NO.	yield of $\beta$ -SiC <sup>(1)</sup>		crystallite size <sup>(2)</sup>		residual strain	
	Xray anal.	chemical tr.	(1, 1, 1)	(2, 2, 2)	SiC <sup>(3)</sup>	Si <sup>(4)</sup>
II- 1	13.6 (w %)	9.0 (w %)	265 (Å)	216 (Å)	—	0.064×K
II- 2	64.0	41.4	2538	1839	0.14×K	0.04
II- 3	26.5	19.1	406	349	0.215	0.121
II- 4	2.9	2.8	474	380	—	0.106
II- 5	18.4	4.2	587	714	0.246	0.217
II- 6	36.3	16.8	780	1129	0.162	0.089
II- 7	49.4	13.0	1051	1867	0.132	0.110
II- 8	1.2	1.5	351	230	—	0.564
II- 9	2.1	1.1	278	326	—	0.423
II-10	8.9	1.0	586	715	—	0.056
II-11	12.6	7.0	586	465	—	0.197

(1) Yields of SiC formation were determined by both Xray diffraction and chemical treatment method. (2) Crystallite size and residual strain were determined by Xray line broadening method, where crystal powders of silicon were used as a standard material. (3) shock synthesized SiC.

(4) unreacted residual silicon.  $K = \pi / (4 \times 180)$

Table 4 Thermo-physical properties of Si, Carbon and Si/C mixture.

	silicon	carbon (graphite)	Si/C mixture (stoic.) <sup>(2)</sup>
density	2.33 g/cc	2.20 g/cc	2.289 g/cc
mole weight	28.08 g	12.01 g	—
linear thermal expansion	$3.92 \times 10^{-6} / ^\circ\text{K}$ <sup>19)</sup>	$5.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{K}$ <sup>19)</sup>	$4.39 \times 10^{-6} / ^\circ\text{K}$
thermal diffusivity	$0.15 \text{ cm}^2 / \text{sec}$ <sup>18)</sup>	$0.1 \text{ cm}^2 / \text{sec}$ <sup>18)</sup>	—
specific heat <sup>19)</sup>	$0.778 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{K}$	$0.714 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{K}$	$1.283-1.613 \times 10^3 / T$
Grüneisen ratio ( $\Gamma$ )	0.35 <sup>(1)</sup>	0.37 <sup>20)</sup>	0.356

(1) estimated from sound velocity. (2) All data for mixture were calculated.

タ<sup>8)9)10)11)</sup>, 及び, 各々の等温圧縮データ<sup>10)12)</sup>と Table 4 に掲げる特性値をもとにして, McQueen<sup>13)</sup> らの方法で, 化学量論比混合物(理論密度:  $\rho_0 = 2.289 \text{ g/cc}$ )の  $P_H$ - $V$ (体積)の関係を求めた。次に, 同じく, McQueen<sup>12)</sup>の方法で $\Gamma/V$ ( $\Gamma$ : Grüneisen ratio)を一定とし, ポーラスな混合物の  $P_H$ - $V$  関係を求めた。Fig. 7 に計算結果を示す。図中, 常温(300°K)における混合物の等温圧縮曲線(計算値)をも示してある。Si の等軸晶型(半導体相)から $\beta$ -Sn 構造(金属相)への転移は衝撃圧縮および静的圧縮データをもとに, 9GPa で生じるものとした。 $P_H$ - $V$  の関係は一次元衝撃波に関するランキン-ウゴニオ式より,  $P_H$ - $u_p$ (粒子速度)の関係式に変換できる。実験に用いた爆薬の爆発生成ガス, および, 飛翔体(銅)の  $P_H$ - $u_p$  関係式と容器(鉄とみなす)の  $P_H$ - $u_p$  式から, 容器内へ入射する衝撃波特性を求め, 次に試料混合物の  $P_H$ - $u_p$  式から, 試料中へ入射する衝撃波特性を求めた。ここでは, Si の相転移による衝撃波の二重構造および鉄の相転移を

無視した。ニトロメタンに関しては,  $\rho_0 = 1.13 \text{ g/cc}$ ,  $D = 6.26 \text{ km/sec}$ , 爆轟圧:  $P_{CJ} = 12.5 \text{ GPa}$ ,  $\gamma = 2.6$  とし, SP-20 は,  $\rho_0 = 1.685 \text{ g/cc}$ ,  $D = 7.90 \text{ km/sec}$ ,  $P_{CJ} = 26.3 \text{ GPa}$ ,  $\gamma = 3$  とし,  $P$ - $u_p$  関係式を求めた<sup>14)</sup>。また, 飛翔体の速度( $W$ )は, 我々の研究所での「 $W$ 」と「爆薬重量」/ $\Gamma$  飛翔体質量」の実測関係式から求めた。次に,  $T_H$  は, (1)より求めた。

$$\int_{T_0}^{T_H} C_m dT = \frac{P_H(V - V_\infty)}{2} - \int_{V_0}^V P_c dv \quad (1)$$

ここで,  $C_m$  は混合物の比熱,  $P_c$  は等温圧縮曲線,  $V_0$ ,  $V_\infty$  は各々, 空隙のない試料, 及びポーラスな試料の初期体積である。残留温度,  $T_R$  は $\Gamma/V$ を一定とし, McQueen<sup>13)15)</sup>, および Zel'dovich<sup>16)</sup> らの方法で求めた。 $T_H$ ,  $T_R$  の計算において,  $S_1$  の相転移に伴う転移熱, 比熱等の諸量の変化および融解, 気化を無視した。Table 1, 2 に各々の試料に対する  $P_H$ ,  $T_H$ ,  $T_R$  の計算値を示す。表中,  $T^*_R$ ,  $T^{**}_R$  は常圧におけ

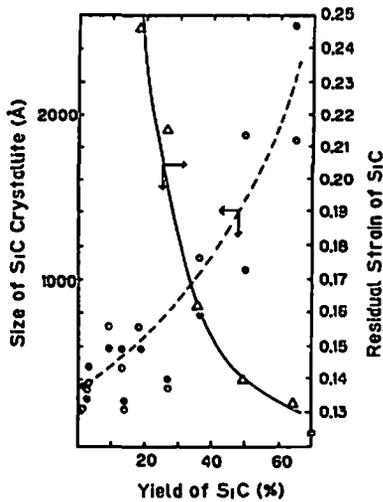


Fig. 5 Crystallite size and residual strain v. s yield of SiC formation. Both crystallite size and residual strain were determined by X-ray line broadening method (Hall's method), strain value;  $\times \pi / (4 \times 180)$

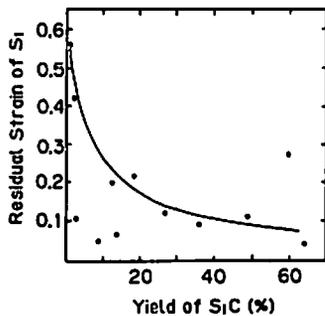


Fig. 6 Residual strain of unreacted Si v. s yield of SiC formation.

る Si の融点 (1683° K), 沸点 (2642° K) を越えていることを表わす。

#### 4.2 炭化珪素生成反応における温度の効果

常圧における SiC の生成反応は,  $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \Delta Q$  で示され, この反応は Si の融点近傍温度から進行し,  $\Delta Q = 1.78 \text{ kJ/g}$  の熱が発生する。反応は, 炭素粒子表面における Si との接触反応であるから, 炭素の表面積が大きいほど, また, Si が融解あるいは気化し, 炭素表面と接触する頻度が大きいほど, 反応が促進される。シリーズ-I の実験結果,  $T_R$ , あるいは  $T_H$  が臨界に Si の融点 (1683° K) より大きいと思われるのは No. I-2, I-6 の試料である。残留温度:  $T_R$  の増大とともに衝撃加圧により生じた Si 中のひずみは熱緩和され減少するが, 融解すると減少の程度が著しくなることが推定される。この傾向は Fig. 8 に示されている。図は, Table 1 の被衝撃試料内に残存する未反応珪素粉

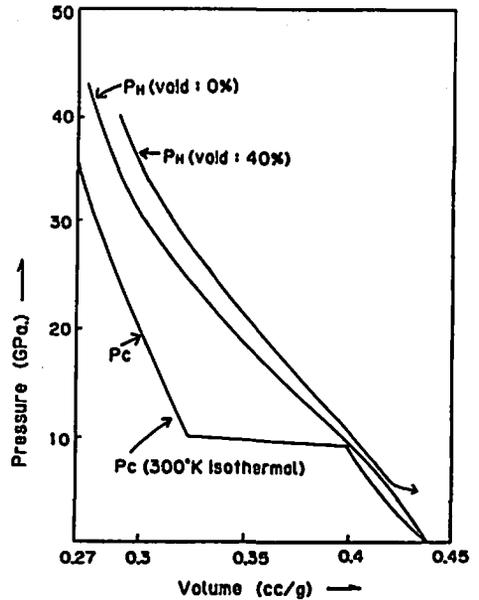


Fig. 7 Calculated Hugoniot and isotherm curves for stoichiometric mixture of silicon and carbon.  $P_H$ ; Hugoniot,  $P_c$ ; isotherm (300° K)

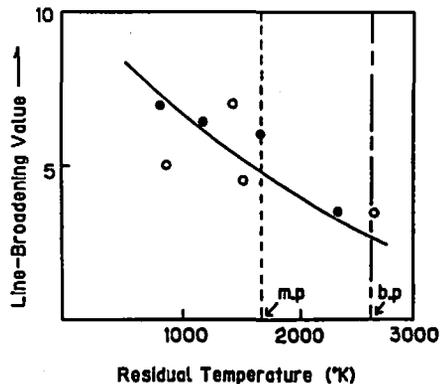


Fig. 8 X-ray line broadening of residual unreacted silicon v. s yield of SiC formation. All data were obtained in Series - I experiment. ●; carbon black mixture, ○; graphite mixture. m. p., b. p.; melting, boiling point of silicon at 11 atm. Line broadening value shows relative ratio.

に対して X 線回折法により残留ひずみ量 (相対値) を求め, これと  $T_R$  の関係をプロットしたものである。実験-I において, 比表面積の極めて大きいカーボンブラックを炭素源とする試料では,  $T_R$  が Si の融点以下の No. I-5, 7, 8 に SiC が生成していない事実から, 反応条件として Si の融解が重要と考えられる。炭素源がグラファイトの場合,  $T_R$  が融点をはるかに越えていても (No. I-2, II-4), ほとんど SiC の生成が起

こらないのは、グラファイト粉の粒径が大きくてSiとの接触面積が小さいことに起因する。(次項で述べる。)一般に、粉体のような不均一物質は衝撃圧縮のエネルギーが粒子間の接点、空隙の圧縮部等へ集中され、不均一加熱により弱い衝撃圧縮でも局部的に著しい高温になる。衝撃波背後における粉体粒子の表面と内部の間の、圧力および温度の緩和時間、 $r_p$ 、 $r_i$ は各々、 $r_p = d/c$ 、 $r_i = d^2/X$ で表わせる。ここで、 $d$ 、 $C$ 、 $X$ は各々、粒径、音速、熱拡散速度を表わす。 $d = 30\mu$ のグラファイトでは $r_p = 10^{-6}$ 秒程度で、想定される衝撃波の持続時間( $\geq 5 \times 10^{-7}$ 秒)内で圧力平衡は十分達成されるが、 $r_i \approx 10^{-4}$ 秒程度ゆえ、温度は不均一と考えられる。 $d = 3\mu$ のSiの $r_i$ は $6 \times 10^{-7}$ 秒程度であり、平衡に近いものと思われ、また $d \leq 1\mu$ のカーボンブラックも $r_i < 10^{-7}$ 秒であり熱平衡に到達していると思われる。したがって、No. I-5, 7, 8のカーボンブラックを含む試料は、圧縮の初期に不均一加熱で高温点が生じて、急速にTable 1に示す平衡温度に到達し冷却されるため、SiCの生成反応が進行しないものと思われる。粒径の大きいグラファイトでは、粒子内部の物質拡散速度が反応速度律速因子として重要となる。実験-IIでは飛翔体である銅板は最高3.5km/秒にもなり、銅板の衝突によりスチール容器には約80GPaの衝撃波が発生し、その圧力解放後の残留温度は約900°Kとなる。したがって、Siの融点以上に加熱された試料の場合でも容器壁との残留温度差が大きく、また試料の形状が扁平なことから、熱伝導により試料は急速に冷却される。先の $r_i$ の推定から、試料全体の冷却緩和時間は、1秒程度であり、炭素と炭化物、金属等との1,500°K域における物質拡散速度(D)は $D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}^{10)}$ 程度ゆえ、拡散緩和時間は $(30 \times 10^{-4})^2 / 10^{-6} \approx 10$ 秒となり、冷却効果の方が強く、グラファイトでの反応は進行しないものと考えられる。

#### 4.3 混合比の影響

No. II-1, 2, 3において、化学量論混合比の試料(No. II-2)が、最高収率を与え、 $S_i$ 過剰の試料がこれに続き、炭素過剰試料は前者の1/5, 1/2である。これは、カーボンブラックの場合、カーボン粒子と融解(気化)したSiとの接触頻度の差に起因するものと思われる。

#### 4.4 炭素源の影響

グラファイト、松炭(No. II-8)、桐炭(No. II-9)が最も悪く、数%以下である。グラファイトに関しては前述したとおりである。松炭、桐炭は見掛けの粒径( $d = 60\mu$ )が大きいこと、揮発分が多いことがSiCの生成を阻害しているものと思われる。これらの炭材は

衝撃加圧下で熱分解し、圧力の解放時に分解生成した気体成分が急膨脹することにより試料を効率的に冷却したり、また、Siと炭素粒子との接触を阻害する。No. II-5, 6, 7の三種の炭素源には、収率に18~50%とかなりの差があるが、この理由は現在のところ不明である。

#### 4.4 粒径効果

炭素源の粒径が小さいほど高収率を与えることはカーボンブラックの例、(II-2)で示したが、フルフルアルコール炭の場合にもその傾向がある。(No. II-5, 10)一方、No. II-10, 11の結果から、Siの粒径は収率にほとんど影響を与えない。これは、Siの融解が反応の律速因子であること示唆している。

#### 4.5 爆発衝撃によるSiCの生成機構(まとめ)

Fig. 1の加圧方法で生成するSiCは低温安定相の $\beta$ 型であり、Fig. 3の結果から、衝撃加圧下でも一部反応が進行することを否定できないが、大部分は残留温度下で進行するものと思われる。反応は結晶成長も含めて、Siこの融点以上の温度で、拡散律速のものに1秒間ほど継続する。SiCの生成反応はかなりの発熱を伴うので、生成量に応じて冷却が阻止される。このため、生成するSiCと未反応炭素の残留ひずみは減少し、SiCの結晶性が良くなることが想定され、Fig. 5, 6に示すような結果となる。(Fig. 4の写真Bのように、 $T_R$ 、収率がともに大きい場合、Siが気化したと思われる空洞の周囲に $1\mu$ 程度の単結晶が生成している。)

最後に、本研究は昭和56~57年に実施されたものであり、実験を支援された、当時の太平洋ランダム岩瀬工場の足立久男氏、伴義雄氏、その他工場関係者に謝意を表す。

#### 文 献

- 1) O. R. Bergman and J. Barrington, J. of American Ceramic Society, 49, 502 (1966).
- 2) K. Kawada and A. Onodera, Ceramic Bulletin, 59, 1151 (1980).
- 3) E. K. Beauchamp et al, Sandia Report -82- 1483 (1982).
- 4) S. S. Batsanov, in : Behaviour of Dense Media under High Dynamic Pressures, p.371, Gordon Breach (1968).
- 5) H. Suzuki et al, Yogyo-Kyokaiishi, 77, 278 (1969).
- 6) W. H. Hall, Proc. Phys. Soc. A., 62, 741 (1949).
- 7) L. Davison et al, in : Shock Waves in Condensed Matter 1981, American Institute of Phys. P. 231, (1981).

- 8) M. N. Pavlovskii, *Soviet Phys. Solid State*, 9, 2514 (1968).
- 9) W. H. Gust and E. B. Royce, *J. A. P.*, 42, 1897 (1971).
- 10) N. L. Coleburn, *ibid*, 41, 71 (1964).
- 11) M. F. Gogulya et al, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 21, 246 (1985).
- 12) C. S. Menoni et al, in : *High Pressure in science and Tech.*, p.125, North-Holland (1984).
- 13) R. G. Mcqueen et al, in : *High Velocity Impact Phenomena*, p. 294, Academic Press (1970).
- 14) G. E. Duball and G. R. Fowles, in : *High Pressure phys. and Chemistry*, vol.2, p.226, Academic Press (1963).
- 15) R. G. Mcqueen and S. P. Marsh, *J. A. P.*, 31, 1253 (1960).
- 16) Y. B. Zeldovich et al, in : *Phys. of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena*, vol.2, p.720, Academic Press (1967).
- 17) G. V. Belyakov et al, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 13, 614 (1976).
- 18) エル・ベ・カテリニコフ他, 超高融点材料便覧 p.84 日ソ通信社(1977).
- 19) W. H. Goldsmith, *Handbook of Thermophysical Properties of Solid Material*, vol. I.
- 20) R. Grover, *J. C. P.*, 71, 3824 (1979).

---

Synthesis of Silicon-carbide (SiC) by use of explosive shock compression method.

by Shuzo FUJIWARA\*, Takao SATO\*\* and Masao KUSAKABE\*\*\*

Synthesis of Silicon-carbide (SiC) from the mixtures of silicon powders with the carbonaceous materials of various kinds was studied by use of explosive-plane shock compression devices. The fine powders of  $\beta$ -SiC were obtained after explosive treatment under the following conditions. : (1) the residual temperature of shocked specimens is higher than the melting point of silicon.

(2) the particle size of used carbon is less than the critical value.

The specimen containing the stoichiometric mixture of silicon and carbon black gave the maximum formation yield of ca. 60%. Experimental results suggest that SiC-formation is the surface reaction of carbon particles with melting silicon, where the reaction rate depends on their mass diffusion rate.

(\*National Chemical Laboratory for Industry, Higashi 1-1, Tsukuba, Ibaraki.

\*\*Iwase Plant, Pacific Rundum Co. Ltd., Iwasekada 1, Toyama.

\*\*\*Midorianzen Co. Ltd., Inari 5-27-1, Soka, Saitama.)