

1 概要

文献2021Sueの1枚目から2枚目の段落から抜粋

図2 (b) に着目

「Si粉末とC粉末をモル比1:1の割合で混合し、レーザー照射する。1500°C付近で温度が一定となり、その後2600°C付近まで温度上昇した。前者はSiの溶融によるものと考えられ、後者の温度上昇は、SiCの生成によるものと考えられる。」

2 文献データ

文献1987MiyのTable 1 から抜粋

SiCの生成熱 $\Delta H_{298K} = -69 \text{ kJ/mol}$

SiCの融点 $2973K=2700 \text{ C}$

SiCの断熱燃焼温度 $1850K=1577 \text{ C}$

3 CaTCalcのデータ RICT-Pure.EDB データ

Siの融点	Si (Solid) から Si (Liq) への変態温度 (融点)	1416.85 °C	この温度におけるエンタルピー変化は	36.35から 86.56へ	kJ/mol
SiCの融点	化合物 SiC (Solid) から SiC (Liq) への変態温度 (融点)	2829.85 °C	エンタルピー変化は	65.74から 130.74へ	kJ/mol
	SiC (gas) への変態温度 (沸点)	2851 °C			

CaTCalcを用いた計算

元素 Si の液相が反応に関係すると考えられる。Si が液相になるまで、外部からの加熱が必要と考えられる。
表1 に Si (Solid), C (Solid), SiC (Solid) のエンタルピー値と比熱値を示す。

表2 に断熱計算の結果を示す。

25°Cを入力原料にした場合、文献1987Miyの情報とほぼ一致する。

断熱温度の概算

反応熱 ΔH により、比熱 C_p 、モル数 n の生成物が T_0 から T_b まで温度上昇すると、断熱温度 T_b は右式で計算できる。

$$-\Delta H = n C_p (T_b - T_0)$$

入力原料の温度を1400°Cにした場合、

1400°Cの反応熱 ΔH は表1から、 $-10.39 - (35.86 + 27.43) = -73.68 \text{ kJ/mol}$ 発熱

1400°Cから2800°Cの間の比熱を 53 の固定値とした概算は

$$T_b = T_0 + 73680 / (1 * 53) = +1673 + 1390 = +3063 \text{ K} = +2790 \text{ °C} \quad (\text{表2の4行目との比較})$$

4 CaTCalcを用いた計算 その2

入力原料を Si : C = 1.05 : 1 とし、余剰のSiが存在する場合を考察する。

表3 に断熱計算の結果を示す。

25°Cを入力原料にした場合、表2の値よりも温度が 86 °C低い。

余剰の最終生成物が Si(Liquid) になっているため、
0.05モルの Si を融解するために熱が使われると考え、
融解熱 $0.05 * (86650 - 36450) = 2510$ (Joule)
融点近くの比熱を 29 とすると、 $T = Q/C_p = 86.6$ °C を得る。

1420°Cを入力原料にした場合も。表2の値よりも温度が低い。

1420°Cにおける入力原料 0.05モルの Si が固体か液体かにより、断熱温度は異なる。

まとめ：

熱力学データは、 α SiC と β SiC を同じとしている。

入力原料の温度を 25 °Cにした場合、断熱温度は1600°C付近と計算される。これは熱収支を計算しただけである。

「自己発熱反応の誘起」に関しては、文献1987Miyの V 章を参照。

入力原料の温度を 1420°Cにした場合、断熱温度は 2600°Cを超える。

文献検索の
キーワード

「反応焼結 SiC」
「窯業協会誌 炭化ケイ素」

表1 熱力学データ kJ/mol J/molK

温度 °C	Si エンタルピー	Si 比熱	C エンタルピー	C 比熱	SiC エンタルピー	SiC 比熱
25	0	19.79	0	8.53	-73	26.86
1200	30.12	28.36	23.814	22.61	-20.68	51.10
1400	35.86	29.07	27.43	24.38	-10.39	51.75
1420	36.45 (solid)	29.13 (solid)	27.92	24.45	-9.35	51.80
1420	86.65 (liquid)	27.20 (liquid)				

表2 断熱計算 1:1 モル

入力原料の温度 °C	入力原料	生成物	断熱温度 °C
25	Si (solid)=1, C(solid)=1	SiC (solid) = 1	1599.94
1000	Si (solid)=1, C(solid)=1	SiC (solid) = 1	2403.95
1200	Si (solid)=1, C(solid)=1	SiC (solid) = 1	2594.36
1400	Si (solid)=1, C(solid)=1	SiC (solid) = 1	2786.14
1420	Si (solid)=1, C(solid)=1	SiC (solid) = 1	2805.31
1420	Si (liquid)=1, C(solid)=1	SiC (solid) = 0.2488 SiC (liq) = 0.7512	2829.85

← CaTCalcのマニュアルに記載されている例題の温度

表3 断熱計算

1.05 : 1

モル

入力原料の温度 °C	入力原料	生成物	断熱温度 °C
25	Si (solid)=1.05, C(solid)=1	SiC (solid) = 1 Si (liq) = 0.05	1514.29
1400	Si (solid)=1.05, C(solid)=1	SiC (solid) = 1 Si (liq) = 0.05	2708.75
1420	Si (solid)=1.05, C(solid)=1	SiC (solid) = 1 Si (liq) = 0.05	2728.17
1420	Si (liquid)=0.05, Si (solid)=1, C(solid)=1	SiC (solid) = 1 Si (liq) = 0.05	2772.33

2021Sue

レーザーを用いたSiC反応焼結機構の解明と新規コーティング技術への応用.
末廣智、天田財団助成研究成果報告書、34 (2021), 290-292.

1987Miy

セラミックスの加圧自己燃焼焼結.
宮本欽生、上條栄治、小泉光恵、粉体および粉末冶金、34 (1987), 101-106.

1976Has

反応焼結法によってつくられた炭化珪素の組織.
長谷貞三、鈴木弘茂、窯業協会誌、84 (1976), 332-337.