

بررسی رفتار نیتريده شدن مستقيم پودر آلومينيم در فرآيند تهيه نيتريد آلومينيم

فتح الله مضطرزاده
استاد
دانشكده مهندسي پزشكي، دانشگاه صنعتي اميركبير

اسماعيل صلاحی
استاديار
پژوهشكده سراميك، پژوهشگاه مواد و انرژی

يورگن هايپريش
استاد
دانشكده مواد غيرفلزي، دانشگاه كلاوستال آلمان

واهاك مارقوسيان
استاد
دانشكده مهندسي مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ايران

چکیده

در کار حاضر رفتار نیتريده شدن مستقیم پودر آلومینیم با دو مورفولوژی پولکی و ذره‌ای با متوسط اندازه ذره ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میکرومتر در آنالیز حرارتی همزمان در محدوده دمایی ۱۲۰۰-۸۰۰ درجه سانتی گراد بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد که واکنش نیتريده شدن پودر آلومینیم با مورفولوژی پولکی، قبل از نقطه ذوب آلومینیم (۶۶۰ °C) شروع می‌شود و با افزایش وزن قابل توجه و ناگهانی همراه است. اگر چه واکنش نیتريده شدن پودر آلومینیم با مورفولوژی ذره‌ای نیز از قبل از نقطه ذوب آغاز می‌گردد ولی نتایج نشان می‌دهد که تکمیل آن پس از نقطه ذوب آلومینیم صورت می‌گیرد و دمای افزایش وزن ناگهانی تابعی از متوسط اندازه ذره پودر است.

کلمات کلیدی

نیتريده شدن، مورفولوژی، پودر آلومينيم و نيتريد آلومينيم

Preparation of AlN Powder by Direct Nitridation of Aluminum Powder

E. Salahi
Assistant Professor
Ceramic Division, Materials and Energy
Research Center

F. Moztarzadeh
Professor
Faculty of Bio Medical Engineering
Amirkabir University of Technology

V. Marghussian
Professor
Department of Metallurgy
and Materials Engineering,
Iran University of Science and Technology

J. G. Heinrich
Professor
Non-Metallic Institute Technical University
Clausthal-Germany

Abstract

The nonisothermal nitridation of aluminum powders with different average particle sizes and morphologies as starting materials was investigated using simultaneous thermal analysis (STA) in the temperature ranging from 800 to 1200 °C. The nitriding reaction of both morphologies started around 450 °C and completed before melting point (660 °C) of aluminum powder for flake-like morphology and after it for equi-axed one .

Keywords

Nitridation, morphology, aluminum powder and aluminum nitride

مقدمه

روش‌های گوناگونی برای تهیه پودر AlN وجود دارد [۶-۱]. Geuther و Briegleb برای اولین بار AlN را از واکنش مذاب فلزی Al و گاز نیتروژن تهیه کردند [۷]. در سال ۱۹۰۷ این روش توسط Fisher نیز آزمایش شد و با موفقیت همراه بود [۸]. Boitier به کمک افزودنی کربنات کلسیم توانست پودر Al را به طور کامل نیتریده کند [۹]. روش دیگر تهیه AlN احیای پودر آلومینا در حضور کربن و در محدوده دمایی ۱۸۰۰-۱۱۰۰ °C است [۱۰]. کارهای پژوهشی دیگر در زمینه تهیه AlN متکی بر استفاده از واکنش کننده‌های گازی مانند AlCl_۳ و NH_۳ بوده است [۱۱-۱۵]. روش دیگر تهیه AlN استفاده از ترکیبات آلی - فلزی است [۱۶-۱۹]. تاثیر خلوص مواد اولیه و گاز نیتروژن از نظر درصد رطوبت و اکسیژن موجود [۲۰] پیش گرم کردن و اختلاط با گاز آمونیاک بر ویژگی‌های پودر AlN و درصد تبدیل مواد اولیه به محصول نهایی [۲۱] موضوع پژوهش‌های بیشماری بوده است. نیتریده کردن مستقیم روش ساده برای تهیه پودر AlN است، زیرا پودر Al با دانه‌بندی‌های مختلف را می‌توان به سادگی تهیه کرد. در این واکنش، محصول فرعی پدید نمی‌آید. واکنش میان Al و گاز N_۲ گرم‌مازاست و حدود ۳۲۸ کیلوژول گرما بر مول در ۱۵۳۰ درجه سانتی گراد به دست می‌آید [۲۲].

بر اساس گزارش پژوهشگران مشکل اصلی نیتریده کردن پودر Al آگلومره شدن پودر حاصل در هنگام انجام واکنش نیتریده شدن می‌باشد که منجر به افزایش اندازه ذرات پودر AlN پدید آمده می‌شود [۲۳-۲۵]. افزایش دمای واکنش سبب افزایش واکنش نیتریده شدن می‌شود ولی از طرف دیگر منجر به تف جوشی ذرات فلزی نیز می‌گردد. در اساس در این روش فرایند خریدایش برای کاهش اندازه ذرات پودر AlN حاصل ضروری است. عوامل دیگری مانند اندازه ذره پودر Al و عملیات سطحی برای از بین بردن اثر محافظتی لایه نیتریدی یا اکسیدی [۲۶] پدید آمده بر سطح پودر نیز به عنوان عوامل موثر بر افزایش درصد تبدیل واکنش کننده‌ها به محصول مورد توجه بوده است. در روش نیتریده کردن مستقیم پودر Al استفاده از افزودنی‌هایی مانند LiF، KF، NaNO_۳ و NaF برای تشویق واکنش پودر Al با گاز N_۲ و افزایش درصد تبدیل Al به فاز AlN پیشنهاد می‌شود. در این روش همواره مقداری Al واکنش نکرده (Al آزاد) در ریزساختار پدید می‌آید که خلوص محصول را کاهش می‌دهد. پیشنهادهایی نیز در زمینه اختلاط گاز نیتروژن و گاز آمونیاک به منظور کاهش دمای واکنش صورت گرفته است [۲۷ و ۲۱] و علت را دمای کم تجزیه گاز آمونیاک در مقایسه با گاز نیتروژن برای انجام واکنش با پودر Al بر شمرده‌اند. در کار حاضر رفتار نیتریده شدن مستقیم پودر آلومینیم با دو مورفولوژی پولکی (flake-like) و ذره ای (equi-axed) با متوسط اندازه ذره ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میکرومتر در آنالیز حرارتی همزمان در محدوده دمایی ۸۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بررسی گردید.

۱- روش کار

مواد اولیه مصرفی پودر آلومینیم با مورفولوژی پولکی (ECKART ART No. 44/102) با متوسط اندازه ذره ۱۰ و ضخامت ۲-۴ میکرومتر و دیگری با مورفولوژی ذره‌ای (Schlenk Rogal Aluminum VP 0/40) با متوسط اندازه ذره ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میکرومتر بود. آنالیز شیمیایی پودرهای مصرفی توسط دستگاه طیف سنجی جذب اتمی (Philips PU 9400) اندازه‌گیری شد که نتیجه آن در جدول ۱ دیده می‌شود. توزیع اندازه ذرات پودرهای آلومینیم به کمک پراش لیزر (Coulter LS 230) تعیین

گردید. در تمام آزمایش‌ها، پودرهای آلومینیم با ترازوی آزمایشگاهی (Sartorius MC1, Laboratory Scale LC 220 S) در بوته آلومینایی توزین و در دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (STA, NETZSCH 429) در محیط گاز نیتروژن (خلوص ۹۹/۹۹۹٪ و فلوی ۱۵۰ cc/min) در محدوده دمایی ۱۲۰۰-۸۰۰ °C نیتریده گردیدند. برنامه حرارتی در تمام موارد به شرح زیر بوده است: در فاصله ۵۰-۲۵ °C سرعت گرمایش ۵ °C/min و از دمای ۵۰ °C تا دمای مور نظر، سرعت گرمایش ۱ °C/min انتخاب شد. ریزساختار پودرهای آلومینیم پیش و پس از انجام واکنش نیتریده شدن به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (Cam Scan CS 4) مورد ارزیابی قرار گرفت.

جدول (۱) آنالیز شیمیایی پودرهای آلومینیم مورد استفاده (بر حسب ppm).

| ناخالصی مورفولوژی | کادمیم | کرم | مس | نیکل | منگنز | روی | منیزیم |
|-------------------|--------|-----|-----|------|-------|-----|--------|
| پولکی | ۵ | ۵ | ۱۰۰ | ۵۰ | ۲۰۰ | ۱۰۰ | ۴۰ |
| ذره ای | ۵ | ۵۰ | ۱۰۰ | ۵۰ | ۱۰۰ | ۱۰۰ | ۴۰ |

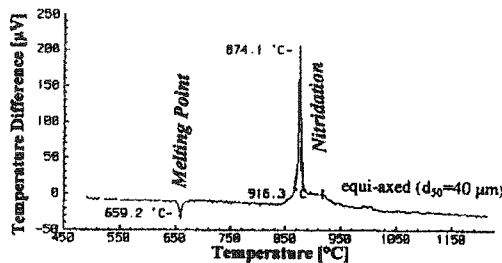
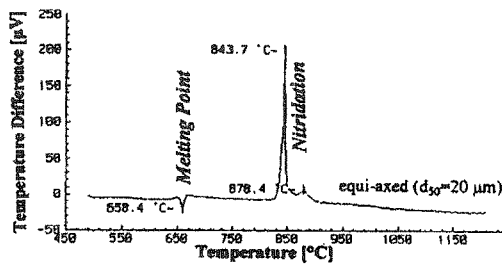
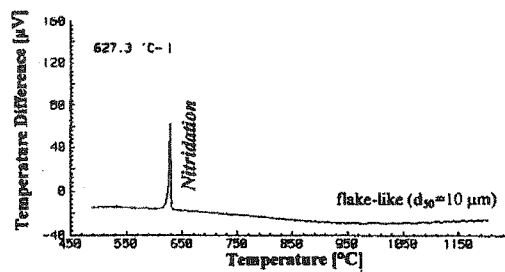
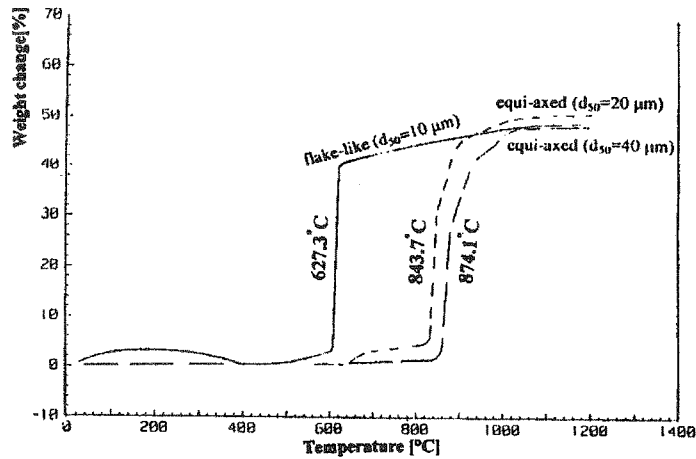
۲- نتایج و بحث

۲-۱- رفتار نیتریده شدن پودر AI

در سطح اغلب پودرهای فلزی یک لایه اکسیدی در مجاورت هوا و حتی در دمای محیط تشکیل می‌شود که ضخامت آن در مورد ذرات AI حدود ۳ نانومتر گزارش شده است [۲۸]. این لایه اکسیدی مانعی در برابر تماس گاز نیتروژن و سطح پودر AI خواهد بود. به هر حال نفوذ اتم‌های نیتروژن از این لایه غیر قابل انکار است زیرا شرط لازم برای انجام نفوذ، وجود شیب غلظت و یا اختلاف پتانسیل شیمیایی بین دو طرف لایه اکسیدی موجود بر سطح ذرات فلزی است و یک لایه نیتریده در سطح مشترک فلز و لایه اکسیدی پدید می‌آید. بنابراین پیشرفت واکنش نیتریده شدن مستلزم حذف این لایه اکسیدی و یا پدید آمدن امکانی (مانند ترک) برای نفوذ گاز نیتروژن در لایه است. شکل ۱ رفتار نیتریده شدن پودرهای AI را در کار حاضر، به عنوان تابعی از دمای واکنش نشان می‌دهد. منحنی TG (شکل ۱- الف) مربوط به پودر AI با مورفولوژی پولکی (flake-like) با متوسط اندازه ذره ۱۰ میکرومتر در فاصله ۶۲۷-۵۰۰ °C مقداری افزایش وزن نشان می‌دهد و در دمای ۶۲۷ درجه سانتی گراد این افزایش وزن ناگهانی است. در فاصله ۱۱۰۰-۶۲۷ درجه سانتی گراد نیز مقداری افزایش وزن پدید آمده است. همانطور که منحنی TG این پودر نشان می‌دهد بیشترین درصد افزایش وزن پیش از نقطه ذوب AI (۶۶۰ °C) به دست می‌آید. در منحنی DTA (شکل ۱- ب) این پودر نیز در دمای ۶۲۷ °C پیک تیز گرمایی وجود دارد که مربوط به انجام واکنش نیتریده شدن می‌باشد. از طرف دیگر در منحنی TG مربوط به نیتریده شدن پودر AI با مورفولوژی ذره‌ای (equi-axed) افزایش وزن اندکی در فاصله ۸۴۰-۶۴۰ °C برای دانه بندی ۲۰ میکرومتر و در فاصله ۸۷۰-۶۴۰ °C برای دانه بندی ۴۰ میکرومتر دیده می‌شود. افزایش وزن ناگهانی اولی در دمای ۸۴۰ °C و دومی در دمای ۸۷۰ °C است. سپس افزایش وزن اندکی برای هر دو دانه‌بندی تا دمای ۱۱۰۰ °C پدید می‌آید. در منحنی DTA این دو پودر، علاوه بر پیک‌های تیز نیتریده شدن در دماهای اشاره شده، پیک‌های گرماگیر ذوب AI در دمای ۶۶۰ °C نمایانگر ذوب پودر AI با مورفولوژی ذره‌ای در خلال انجام واکنش نیتریده شدن است. مطالعه رفتار نیتریده شدن دو مورفولوژی متفاوت پولکی و ذره‌ای و انتخاب دانه‌بندی‌های متفاوت نشان می‌دهد که مورفولوژی و دانه‌بندی ذرات AI نقش قابل توجهی در فرایند نیتریده شدن بازی می‌کنند. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود واکنش نیتریده شدن پودر AI گرمازا است و در زمان کوتاهی تکمیل می‌شود. از دمای ۱۱۰۰ °C منحنی TG افزایش وزنی نشان نمی‌دهد و بیانگر آن است که واکنش پایان یافته است. شکل ۱ نشان می‌دهد که به طور کلی تمام منحنی‌های TG دارای افزایش وزن اولیه و اندکی با افزایش دما هستند. سپس افزایش وزن قابل توجهی پدید می‌آید. آزمایش‌ها نشان داد که دمای انتقال از مرحله اول افزایش وزن به مرحله دوم وابسته به مورفولوژی و اندازه ذره پودر فلزی AI است.

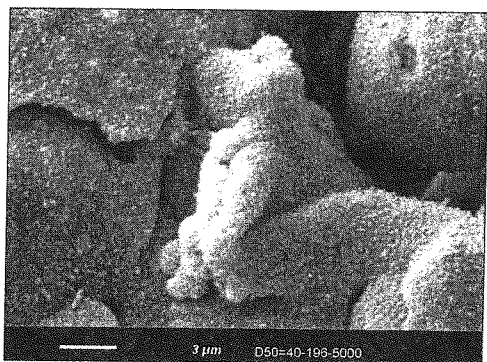
۲-۲. سازوکار نیتریده شدن پودر Al

همانطور که توضیح داده شد شرط لازم برای انجام نفوذ، وجود شیب غلظت و یا اختلاف پتانسیل شیمیایی بین دو طرف لایه اکسیدی موجود بر سطح ذرات آلومینیم است. در این حالت سطح خارجی غنی از نیتروژن و سطح داخلی غنی از Al می‌باشد و همین پدیده سبب برقراری نفوذ می‌شود.

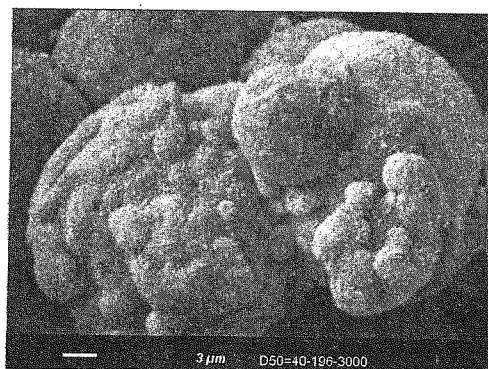


شکل (۱) منحنی آنالیز حرارتی همزمان پودرهای Al با دو مورفولوژی پولکی (متوسط اندازه ذره ۱۰ میکرومتر) و ذره ای (متوسط اندازه ذره ۲۰ و ۴۰ میکرومتر). (الف) TG و (ب) DTA

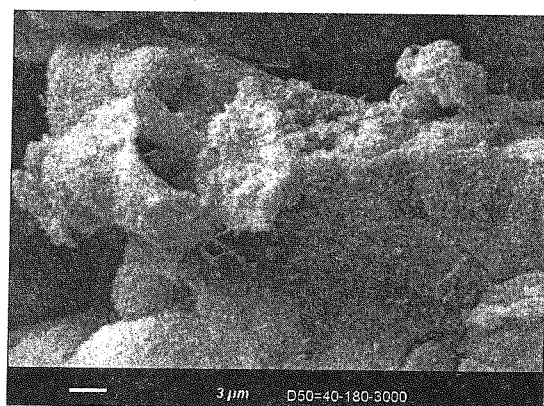
به نظر می‌رسد مرحله اولیه واکنش نیتریده شدن پودر Al با مورفولوژی ذره‌ای با واکنش گاز نیتروژن و فلز Al در سطح خارجی پودر فلزی و قبل از نقطه ذوب آن شروع شود و بدین ترتیب یک لایه نازک نیتریدی در سطح پودر فلزی پدید می‌آید (شکل ۲- الف). با افزایش بعدی دما و به دلیل وجود اختلاف ضرایب انبساط حرارتی میان Al جامد ($25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) و لایه AlN تشکیل شده ($5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) و همچنین لایه آلومینایی ($9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) موجود بر سطح ذره، در سطح ذره ترک پدید می‌آید (شکل ۲- ب). از طرف دیگر با افزایش بیشتر دما، فلز Al ذوب می‌شود و در مغز ذراتی که با لایه AlN و آلومینا پوشیده شده‌اند قرار می‌گیرد. به دلیل اختلاف حجم ناشی از ذوب فلز Al، فشار درون مغز ذرات که مذاب Al در آنجا محبوس است، افزایش می‌یابد و مذاب Al اجازه ورود به ترک‌های پدید آمده در لایه AlN و آلومینا را می‌یابد. بنابراین به نظر می‌رسد که ادامه واکنش نیتریده شدن باید به دلیل حرکت مذاب فلزی از مغز به سطح ذره باشد. پس سطح تازه‌ای از مذاب در تماس با گاز نیتروژن قرار می‌گیرد. با مهاجرت مذاب به درون فضای خالی میان ذرات، گاز نیتروژن و مذاب آلومینیم واکنش می‌کنند. با ادامه واکنش و تکمیل آن، فضای خالی در مغز ذرات پدید می‌آید (شکل ۲- ج). واکنش نیتریده شدن پودر Al به شدت گرم‌زاست، بنابراین همواره شیب گرمایی وجود دارد که ممکن است نیتریده شدن بعدی را تحت تاثیر قرار دهد. وجود چنین شیبی منجر به تسریع مهاجرت مذاب Al از مغز به سطح ذره و انجام واکنش می‌شود. شکل ۱- الف نشان می‌دهد که واکنش نیتریده شدن در دمای 1100°C تکمیل می‌شود و افزایش وزن حدود ۵۰ درصد به دست می‌آید.



(ب)



(الف)



(ج)

شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پودر آلومینیم با مورفولوژی ذره‌ای و متوسط اندازه ذره ۴۰ میکرومتر و نیتریده شده در آنالیز حرارتی همزمان.
 (الف) تشکیل لایه نیتریدی در دمای 800°C (ب) تشکیل ترک در دمای 900°C (ج) تشکیل تخلخل در دمای 1100°C

لازم به توضیح است که افزایش وزن نظری که از نیتزیده شدن کامل پودر آلومینیم به دست می‌آید بر اساس واکنش زیر برابر با ۵۱/۸ درصد است:



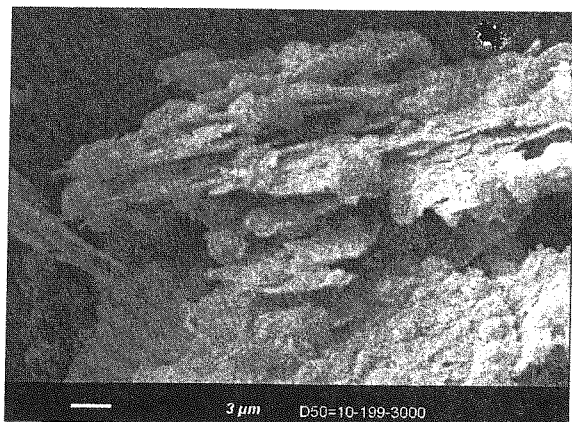
همچنین با توجه به منحنی DTA (شکل ۱- ب) پیک تیز و گرماگیر ذوب آلومینیم در دمای ۶۶۰°C نشان‌دهنده انجام پدیده ذوب در خلال واکنش نیتزیده شدن پودر آلومینیم با مورفولوژی ذره‌ای است. چنین پیکی در منحنی آنالیز حرارتی همزمان پودر آلومینیم با مورفولوژی پولکی دیده نمی‌شود.

۳-۲- مشاهدات ریزساختاری

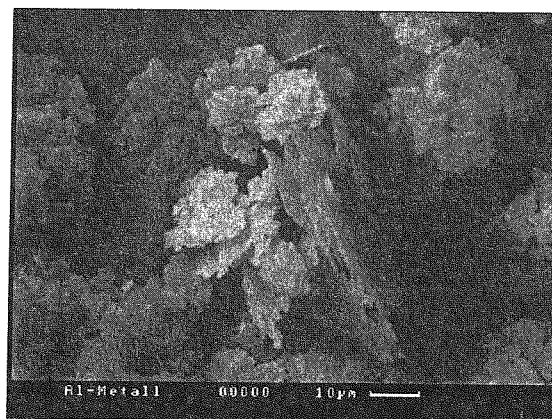
پس از انجام واکنش نیتزیده شدن پودر Al با مورفولوژی پولکی و ذره‌ای، دو مورفولوژی متفاوت از فاز AlN به عنوان محصول واکنش در ریزساختار نمونه‌ها دیده می‌شود. این دو مورفولوژی عبارتند از پولکی و متخلخل. مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر Al با مورفولوژی پولکی (شکل ۳- الف و ب) نشان می‌دهد که مورفولوژی پودر آلومینیم پیش و پس از انجام واکنش نیتزیده شدن تغییری نکرده است و چنین به نظر می‌رسد که محصول واکنش (فاز AlN) از نیتزیده شدن مستقیم پودر Al با مورفولوژی پولکی در حالت گاز - جامد به دست آمده باشد. همچنین دیده می‌شود که ذرات پودر Al با مورفولوژی پولکی، شکل کلی خود را حتی در دمایی بالاتر از نقطه ذوب Al حفظ کرده‌اند و هیچ نشانه‌ای از پدید آمدن ریزساختاری ناشی از ذوب ذرات Al در این تصاویر دیده نمی‌شود. از طرف دیگر عدم حضور پیک گرماگیر ذوب در منحنی DTA این پودر (شکل ۱- ب) نشانه دیگری از انجام واکنش در حالت گاز - جامد می‌باشد. مقایسه ریزساختار پودر Al با مورفولوژی ذره‌ای (شکل ۳- ج و د) پیش و پس از انجام واکنش نیتزیده شدن، مورفولوژی متخلخل پدید آمده در محصول واکنش (فاز AlN) را نشان می‌دهد. چنین مورفولوژی را می‌توان به وجود تنش‌های ناشی از اختلاف ضرایب انبساط حرارتی میان فازهای جامد Al، لایه AlN و لایه آلومینا و مهاجرت مذاب آلومینیوم نسبت داد که بیشتر بررسی گردید. همانطور که ملاحظه می‌گردد، مورفولوژی متخلخل دارای حفرات قابل توجه و جاهای خالی کروی در ریزساختار است (شکل ۳- د). واکنش نیتزیده شدن پودرهای Al با مورفولوژی ذره‌ای در دماهای مختلف نیتزیده شدن در شکل ۲ نشان داده شده است و به آسانی می‌توان دمای پدید آمدن لایه نیتزیدی را بر سطح ذرات Al مشاهده نمود. شکل ۲- الف تصویر SEM پودر آلومینیمی است که لایه نیتزیدی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بر سطح آن تشکیل شده است. با افزایش دمای واکنش نیتزیده شدن تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲- ب) حضور فاز نیتزیدی بر سطح ذرات Al و ترک پدید آمده بر سطح آن به روشنی قابل مشاهده است. در حالتی که نیتزیده شدن کامل در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شود (شکل ۲- ج) حضور تخلخل‌ها بسیار محسوس است. هیچیک از این نشانه‌ها در فرآیند نیتزیده شدن پودر فلزی Al با مورفولوژی پولکی دیده نمی‌شود (شکل ۳- ب).

۳- نتیجه گیری

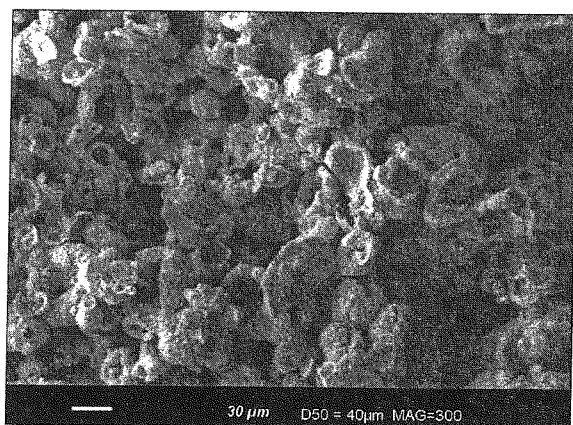
پژوهش حاضر نشان داد که واکنش نیتزیده شدن پودر Al با مورفولوژی پولکی، قبل از نقطه ذوب فلز Al (۶۶۰°C) و فقط در حالت گاز - جامد صورت می‌گیرد. افزایش وزن ناگهانی و قابل توجه آن در دمای ۶۲۷°C دیده می‌شود. در حالی که واکنش نیتزیده شدن پودر Al با مورفولوژی ذره‌ای، ابتدا به صورت گاز - جامد انجام می‌شود و سپس سازوکار گاز - مذاب چیره می‌گردد. افزایش وزن ناگهانی و قابل توجه آن تابعی از متوسط اندازه ذره پودر آلومینیم است. مورفولوژی متخلخل فاز AlN به عنوان محصول واکنش نیتزیده شدن پودر Al با مورفولوژی ذره‌ای و گاز نیتروژن، نشان می‌دهد که مذاب Al که در مغز ذرات فلزی محبوس شده است پس از ترک خوردن لایه نیتزیدی تشکیل شده بر سطح ذرات، از مغز ذرات خارج شده و دوباره با نیتروژن واکنش می‌کند. فضای خالی پدید آمده ناشی از خروج مذاب Al در ریزساختار، به صورت تخلخل باز دیده می‌شود. کاهش متوسط اندازه ذرات پودر Al باعث پیشرفت واکنش نیتزیده شدن Al و تبدیل آن به فاز AlN می‌شود و همواره واکنش نیتزیده شدن پودر Al با مورفولوژی پولکی بیشتر از مورفولوژی ذره‌ای است.



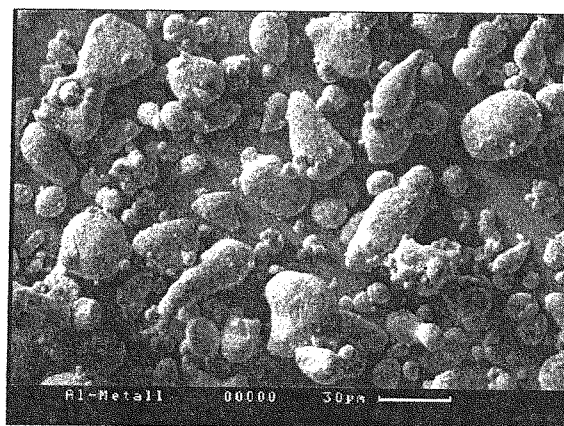
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پودر آلومینیم با مورفولوژی پولکی و ذره ای، پیش و پس از انجام واکنش نیتریده شدن در آنالیز حرارتی همزمان تا دمای 1200°C .
 (الف) مورفولوژی پولکی پیش از انجام واکنش نیتریده شدن (ب) مورفولوژی پولکی پس از انجام واکنش نیتریده شدن
 (ج) مورفولوژی ذره ای پیش از انجام واکنش نیتریده شدن (د) مورفولوژی ذره ای پس از انجام واکنش نیتریده شدن

قدردانی

کار حاضر در دانشکده مهندسی مواد غیر فلزی دانشگاه فنی کلاوستال آلمان انجام گرفته است. نویسندگان از همکاران خود در این دانشکده آقایان گرکه، گونستا، انگلا، برترام، پرژا، کراوزه، بیتریش، دوا، هایدیش، فاویل، شوتز، هلی، اشمیتز، چلمان و خانمها فاویل، لوآ و مولهان به خاطر کمکهای ارزنده تشکر فراوان می نمایند.

مراجع

- [1] W.S. Jung and S.K. Ahn, "Monitoring the Conversion of Alumina to AlN under a Flow of Nitrogen by Al-27 MAS NMR Spectroscopy," *J. Mater. Sci. Let.* 16, 1573-5 (1997).
- [2] T. Tsuchida *et al.* "Aluminum Nitride Synthesis in Air from Aluminum and Graphite Mixtures Mechanically Activated," *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 1793-95 (1997).
- [3] T. Tsuchida *et al.* "Self-Propagating High Temperature Synthesis of AlN in a Graphite Crucible in Air by Mechanical Activation," *J. Mater. Sci.* 32, 5123-26 (1997).
- [4] T. Tsuchida *et al.* "Self-Combustion Reactions Induced by Mechanical Activation: Formation of Aluminum Nitride from Aluminum- Graphite Powder Mixture," *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [12] 3227-31 (1994).
- [5] A. Inoue *et al.* "Mechanical Strength of Ultra Fine Al-AlN Composites Produced by a Combined Method of

- Plasma Alloy Reaction Spray Deposition and Hot Pressing,"J. Mater. Sci. 28. 4398-04 (1993).
- [6] P. Lefort and M. Billy," Mechanism of AlN Formation through the Carbothermal Reduction of Al₂O₃ in a Flowing N₂ Atmosphere,"J. Am. Ceram. Soc. 76 [9] 2295-99(1993).
- [7] B.I. Lee and M.A. Einarsrud,"Low Temperature Synthesis of Aluminum Nitride Via Liquid- Liquid Mix Carbothermal Reduction,"J. Mater. Sci. Let. 9, 1389-91(1990).
- [8] L.C. Pathak *et al.* "Carbothermal Synthesis of Nano Crystalline Aluminum Nitride Powders,"J. Am. Ceram. Soc. 82 [11] 257-60 (1999).
- [9] W. H. Tseng and C.T. Lin,"Carbothermal Reduction and Nitridation of Aluminum Hydroxyde,"J. Mater. Sci. 31, 3559-65(1996).
- [10] H.K. Chen *et al.* "Kinetics of the Reduction of Carbon/Alumina Powder Mixture in a Flowing Nitrogen Stream,"J. Am. Ceram. Soc. 77 [7] 1753-6(1994).
- [11] J. R. Park *et al.* "Gas Phase Synthesis of AlN Powders from AlCl₃- NH₃-N₂,"J. Mater. Sci. 28, 55-64(1993).
- [12] T. W. Hashmann and S. E. Pratsinis,"Thermodynamics of Vapor Synthesis of AlN by Nitridation of Aluminum and it's Halides,"J. Am. Ceram. Soc. 75 [4] 920-8(1992).
- [13] I. Kimura *et al.* "Particulate Characteristics and Deposition Features of Fine AlN Powder Synthesized by Vapor-Phase Reaction,"J. Mater. Sci. 24, 4076-79(1989).
- [14] I. Kimura *et al.* "Synthesis of Fine AlN Powder by Vapor Phase Reaction," J. Mater. Sci. Let. 7,66-8(1988).
- [15] I. C. Huseby,"Synthesis and Characterization of a High Purity AlN Powder,"J. Am. Ceram. Soc. 66 [3] 217-20(1983).
- [16] A. A. Adjattor and G. L. Griffin," Aerosol Synthesis of Aluminum Nitride Powder Using Metalorganic Reactants,"J. Am. Ceram. Soc. 75 [12] 3209-14(1992).
- [17] R. Riedel and K.U. Gaudl,"Formation and Characterization of Amorphous Aluminum Nitride Powder and Transparent Aluminum Nitride Film by Chemical Vapor Deposition,"J. Am. Ceram. Soc. 74 [6] 331-4(1991).
- [18] M.M. Seibold and C. Russel,"Thermal Conversion of Pre ceramic Polyiminolane Precursor to Aluminum Nitride: Characterization of Pyrolysis Products,"J. Am. Ceram. Soc. 72 [8] 1503-5(1989).
- [19] R. Riedel *et al.* "Characterization of AlN Powder Produced by the Reaction of AlCl₃ with Hexamethyldisilazane,"J. Mater. Sci. Let. 9,222-4(1990).
- [20] A. Calka *et al.* "Low Temperature Synthesis of Al-AlN Composites from a Nanostructure Made by Controlled Magneto Ball Milling of Al in Ammonia,"J. Appl. Phys. 75 [10] 4953-5(1995).
- [21] I. Kimura *et al.* "Synthesis of Fine AlN Powder by a Floating Nitridation Technique Using an N₂/ NH₃ Gas Mixture,"J. Mater. Sci. Let. 8[3] 303(1989).
- [22] A. W. Weimer *et al.* "Rapid Process for Manufacturing Aluminum Nitride Powder,"J. Am. Ceram. Soc. 77 [1] 3-18(1994).
- [23] H. Yarnane *et al.* "Synthesis of Aluminum Nitride Powder Using a Na Flux,"J. Mater. Sci. Let. 7, 399-01(1998).
- [24] A.J.Chang *et al.* "Nitridation Characteristics of Floating Aluminum Powder,"J. Mater. Sci. 30,1180-86(1995).
- [25] A.J. Chang *et al.* "Characteristics of Aerosol Synthesized AlN Particles,"J. Mater. Sci. 31,5701-06(1996).
- [26] L. M. Sheppard, "Aluminum Nitride, A Versatile but Challenging Material," Am. Ceram. Soc. Bull., 69 [11] 1801-12 (1990).
- [27] A. Chang *et al.* "Kinetics and Mechanism for Nitridation of Floating Aluminum Powder,"J. Am. Ceram. Soc. 78, 33 (1995).
- [28] F.L.Riley,"Silicon Ntridation,"Progress in Nitrogen Ceramics, edited by F.L.Riley, 1983,Martinus Nijhoff Publishers, Boston, PP.121-33.