

## بررسی ترموسینتیکی اکسیداسیون پودر نیتريد آلومینیوم

حمید عبدلی<sup>۱\*</sup>، حمیدرضا فرنوش<sup>۱</sup> و سید خطیب الاسلام صدرنژاد<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>کارشناس ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

<sup>۲</sup>استاد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۲/۲۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۷/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۱/۷

**چکیده** نیتريد آلومینیوم (AlN) دارای خواص فیزیکی عالی نظیر ضریب انبساط حرارتی پایین و هدایت حرارتی و مقاومت الکتریکی بالاست. علیرغم کاربرد گسترده در صنایع دیرگداز، این ماده در دماهای بالا و اتمسفر محیط تمایل به اکسید شدن دارد که این امر کاربری بلندمدت آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد. لذا مطالعه اکسیداسیون این ماده چه از نقطه نظر بنیادی و چه کاربردی حائز اهمیت است. در این پژوهش، سینتیک اکسیداسیون پودر AlN در دماهای بالا به وسیله ترموگراویمتری بررسی شد. نتایج آزمون غیرهمدمای در اتمسفر هوا نشان داد که اکسیداسیون پودر نانومتری در دماهای بسیار پایینتر از پودر میکرونی آغاز می‌شود. به کمک داده‌های آزمون همدمای، سینتیک اکسیداسیون توسط معادلات مربوطه تشریح و مکانیزم کنترل کننده شناسایی شد. برای تفسیر سینتیک اکسیداسیون، فرآیند به دو بخش تقسیم شد؛ در زمان‌های اولیه از معادله نرخ واکنش درجه اول (مکانیزم جوانه زنی و رشد) و در ادامه فرآیند از معادله جاندر برای توجیه مکانیزم نفوذ استفاده شد. انرژی اکتیواسیون هر دو مرحله محاسبه و همخوانی قابل قبولی میان آنها با مقادیر گزارش شده در منابع ملاحظه شد. اثر افزایش دما بر سینتیک اکسیداسیون پودر میکرونی و همچنین اثر کاهش اندازه ذره (برای دمای یکسان) نیز به کمک معادلات ریاضی حاکم بر هر بخش، نشان داده شد.

**واژه‌های کلیدی:** سینتیک، اکسیداسیون، نیتريد آلومینیوم، نانوپودر، ترموگراویمتری.

## Thermokinetic investigation of the oxidation of aluminum nitride powder

Hamid Abdoli<sup>\*1</sup>, Hamid Reza Farnoush<sup>1</sup> and Sayed Khatiboleslam Sadrnezhaad<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sharif University of Technology

**Abstract** Aluminum nitride (AlN) possesses excellent physical properties such as low thermal expansion coefficient and high thermal conductivity and electrical resistivity. In spite of large application in refractory industry, this material tends to be oxidized at high temperature in the environmental atmosphere which affects on its long-term service. Study of oxidation behavior of this material is therefore of high importance from both fundamental and application point of view. In the current research, the oxidation kinetic of AlN powder was explored by means of thermogravimetry. Non-isothermal tests results showed that oxidation of nano-scale powders starts from lower temperatures in compare of micro-scale ones. Using iso-thermal data, the oxidation kinetic was discussed by means of corresponded equations and controlling mechanism was identified consequently. To elaborate the oxidation kinetic, the process was divided by two parts; using the first-order equation (nucleation and growth mechanism) in the initial stages following by Jander equation for diffusion mechanism. Activation energy was calculated in either steps showing reasonable consistency with the literature. The effect of temperature on oxidation kinetic of micro-scale powder and effect of reduction in particle size (for a same temperature) was shown by mathematical equation in each step.

**Keyword:** Kinetics, Oxidation, Aluminum nitride, Nano powder, Thermogravimetry.

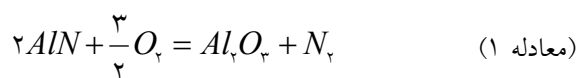
\*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: تهران، خیابان آزادی، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی ۹۴۶۶-۱۱۳۶۵

تلفن: ۰۹۱۲۳۱۹۲۸۸۷، دورنگار: -، پیام نگار: hamidabdoli@yahoo.com

## ۱- مقدمه

آغاز اکسیداسیون بین دماهای  $800^{\circ}\text{C}$  و  $700^{\circ}\text{C}$  گزارش شده است. توافق عمومی آن است که در دماهای پایین، اکسیداسیون از قانون سرعت خطی تبعیت می‌کند که در دماهای بالاتر، به پارابولیک تغییر ماهیت می‌دهد. لذا در دماهای پایین، مرحله تعیین کننده سرعت واکنش میان اجزای اکسید کننده و سطح AIN است، در حالی که در دماهای بالاتر، نفوذ در لایه حفاظت کننده اکسیدی تعیین کننده خواهد بود. وقتی که سینتیک اکسیداسیون توسط سرعت واکنش سطحی تعیین می‌گردد، مقدار انرژی اکتیواسیون بستگی به طبیعت سطح AIN و نوع جزء یا اجزای اکسید کننده دارد. در عوض، زمانیکه سینتیک اکسیداسیون توسط سرعت نفوذ اجزای اکسید کننده معین می‌گردد، مقدار انرژی اکتیواسیون به طبیعت لایه اکسیدی و نوع اکسید کننده وابسته خواهد بود. جدول ۱ نتایج برخی مطالعات گذشته در این زمینه را به طور خلاصه بیان می‌کند. تنوع مدل‌های سینتیکی ارائه شده (خطی یا پارابولیک) می‌تواند به این دلیل باشد که فرآیند اکسیداسیون تحت تاثیر پارامترهایی همانند اندازه ذره، دما، رطوبت محیط و ویژگی‌های نمونه است. واکنش اکسیداسیون نیتريد آلومینیوم به صورت زیر است:



پس از قرار گرفتن پودر در مجاورت محیط اکسیدی، لایه اکسیدی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  اطراف ذرات را می‌گیرد که با گذشت زمان بر ضخامت آن افزوده می‌شود (شکل ۱) [۱۶]. رشد این لایه اکسیدی، پایداری شیمیایی AIN را به عنوان دیرگداز محدود می‌سازد [۱۷].

هدف این پژوهش، بررسی سینتیک اکسیداسیون پودر نیتريد آلومینیوم در اتمسفر محیط با استفاده از معادلات ریاضی حاکم بر این رفتار بود. همچنین اثر تغییر درجه حرارت و اندازه ذره پودر بر این رفتار مورد مطالعه قرار گرفت. ثوابت سرعت واکنش‌های مربوط به هر بخش محاسبه و از روی وابستگی سینتیک اکسیداسیون نیتريد آلومینیوم به دما و اندازه ذره مشخص شد.

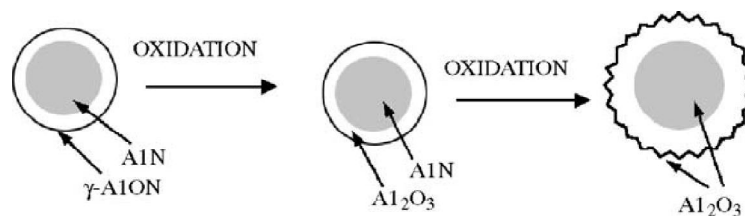
نیتريد آلومینیوم (AlN) امروزه در صنعت کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده و از این رو مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. جانشینی اکسید بریلیم و اکسید آلومینیوم در کاربردهای الکترونیکی و حرارتی مثل زیرلایه‌ها، نیمه هادیها، حرارت گیرها و غیره از آن جمله است [۱]. همچنین برای ساخت اجزای ریخته‌گری به ویژه در صنایع آلومینیوم مذاب و همچنین به عنوان دیرگداز و غیره استفاده می‌گردد. AIN ماده‌ای با خواص فیزیکی بسیار عالی نظیر هدایت حرارتی بالا ( $320 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )، ضریب انبساط حرارتی پایین ( $4/3 \times 10^{-6} / \text{K}$ ) که نزدیک به سیلیسیم ( $10^{-6} / \text{K}$ ) است  $(3/2)$  مقاومت الکتریکی بالا ( $> 4 \times 10^8 \Omega/\text{cm}$ )، ثابت دی الکتریک پایین ( $1/8$  در  $1 \text{ MHz}$ )، پایداری حرارتی بالا ( $2750^{\circ}\text{C}$  ذوب) و چگالی پایین ( $3/26 \text{ g/cm}^3$ )، و همچنین خواص مکانیکی مناسبی همچون مقاومت سایشی بالا و سختی قابل قبول است [۲ و ۳].

خواص نهایی قطعه ساخته شده وابستگی بسیاری به رفتار AIN در محیط‌های اکسید کننده مانند هوا دارد. از اینرو مطالعه اکسیداسیون این ماده چه از دیدگاه تئوری و چه کاربردی دارای اهمیت فراوانی است. اکسیژن یک ناخالصی عمده در AIN است که اثر مخربی بر روی خواص آن دارد، به این معنا که باعث کاهش پارامترهای شبکه AIN شده و هدایت حرارتی آنرا به شدت کاهش می‌دهد [۴-۷]. لذا دستیابی به درکی صحیح از ورود اکسیژن تا نحوه اکسایش ماده و آگاهی از مکانیزم و سینتیک این پدیده از دارای ارزش بالایی است. هر چند نباید فراموش کرد که گاهی لایه اکسیدی روی AIN دارای فایده است. برای نمونه، بهبود قابل توجهی در مقاومت آن در برابر آب، پس از حرارت دهی این ماده در هوا در بیشتر از  $800^{\circ}\text{C}$  ایجاد می‌شود که علت آن ممانعت از واکنش بین AIN و آب در دمای محیط در اثر ایجاد لایه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  است. همینطور چسبندگی فلزات به زیرلایه پلی کریستال AIN پس از اکسیداسیون بهبود می‌یابد [۸].

برخی محققان اکسیداسیون AIN را چه به شکل پودر و چه به شکل متراکم شده (به صورت زیرلایه) مورد بررسی قرار داده‌اند.

جدول ۱. نتایج مطالعات مشابه پیشین.

منبع	انرژی اکتیواسیون محاسبه شده ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	سیتتیک اکسیداسیون	محدوده دمایی ( $^{\circ}\text{C}$ )	شکل ماده
[۹]	۱۵۰ ۲۳۴	خطی $750-900^{\circ}\text{C}$ پارابولیک $>900^{\circ}\text{C}$	۷۵۰-۱۱۰۰	پودر
[۱۰]	۱۸۸ ۲۹۷	خطی $<800^{\circ}\text{C}$ پارابولیک $950-1100^{\circ}\text{C}$	۶۰۰-۱۱۰۰	پودر
[۱۱]	تعیین نشد	پارابولیک	۱۳۰۰-۱۷۰۰	زیرلایه: پرس گرم شده بدون افزودنی
[۱۲]	تعیین نشد	هوا: پارابولیک $\text{N}_2$ تر: خطی $<1250^{\circ}\text{C}$ پارابولیک $>1350^{\circ}\text{C}$	۱۱۰۰-۱۴۰۰	زیرلایه: پرس گرم شده بدون افزودنی
[۱۳]	۳۶۶ ۳۶۶ ۱۶۰	Y: خطی $1100-1400^{\circ}\text{C}$ C: خطی $1100-1200^{\circ}\text{C}$ پارابولیک $>1250^{\circ}\text{C}$	۶۰۰-۱۴۰۰	زیرلایه: پرس گرم شده با افزودنی $\text{Y}_2\text{O}_3$ (Y) یا $\text{CaC}_2$ (C)
[۱۴]	۳۴۷	خطی	۱۰۰۰-۱۳۰۰	زیرلایه: زینتر شده بدون افزودنی
[۱۵]	۱۷۵ ۳۹۷	خطی $1150^{\circ}\text{C}$ پارابولیک $>1350^{\circ}\text{C}$	۱۱۵۰-۱۷۵۰	زیرلایه: زینتر شده بدون افزودنی
[۱۵]	۲۷۱ ۴۲۳	خطی $<850^{\circ}\text{C}$ پارابولیک $>850^{\circ}\text{C}$	۸۵۰-۱۱۵۰	پودر



شکل ۱. شماتیک اکسید شدن پودر نیتريد آلومينوم [۱۶].

۱۰  $\mu\text{m}$  و پودر نانوسایز دارای اندازه زیر ۱۰۰ nm بود.

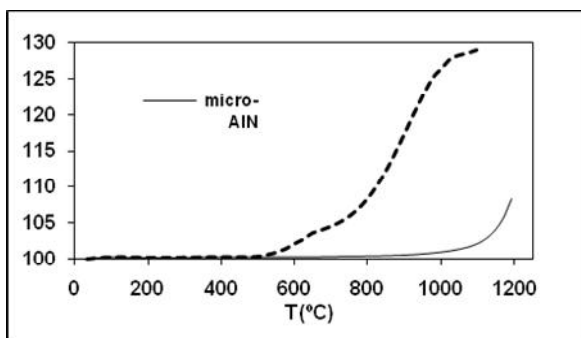
مورفولوژی پودرهای استفاده شده در شکل ۲ آمده است.

سیتتیک اکسید شدن هر دو پودر به دو روش معمول در ترموگرایمتری مورد ارزیابی قرارگرفت (PL-LAB STA, Germany): (۱) در اکسیداسیون غیرهم‌دما، نمونه‌ها از دمای

## ۲- نحوه آزمایش

پودر نیتريد آلومينوم میکروسایز (که در اینجا با M- $\text{AlN}$  مشخص می‌شود) و نانوسایز (N- $\text{AlN}$ ) محصول شرکت آلدريچ، به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. پودر میکرونی دارای خلوص بالای ۹۸٪ و میانگین اندازه

کسب شده توسط پودرهای میکرونی و نانو به ترتیب در حدود ۹/۸٪ و ۲۶/۹٪ است. یعنی وزنی که نانوپودر کسب کرده در حدود سه برابر پودر میکرونی بوده است. دمای آغاز اکسیداسیون نیز به ترتیب در حدود  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$  است. هرچند منحنیهای TG نشان می‌دهند که اکسیداسیون پودر میکرومتری با رسیدن به دماهای بحرانی سریعتر از نانو پودر بوده که به تدریج شروع به افزایش وزن کرده است. علت وزن کسب شده بیشتر نانوپودر نسبت به پودر میکرومتری به سطح ویژه بالاتر، دانسیته فشرده‌گی کمتر، اندازه ذرات کوچکتر و انرژی اکتیواسیون ظاهری کمتر آن مربوط است [۱۸].



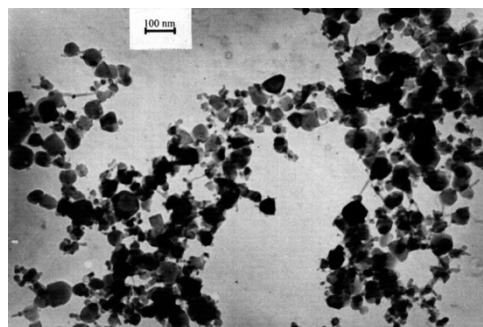
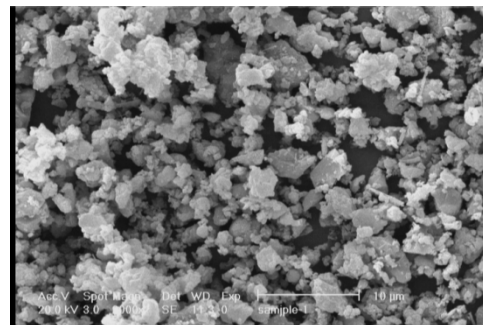
شکل ۳. نمودار تغییرات وزنی پودرها بر شرایط غیرهمدما.

با توجه به نتیجه آزمون غیرهمدما، دماهای مناسب برای بررسی سینتیک اکسیداسیون پودرها انتخاب شد. سه دمای  $105^{\circ}\text{C}$ ،  $110^{\circ}\text{C}$  و  $115^{\circ}\text{C}$  برای بررسی اثر درجه حرارت بر اکسیدشدن پودر میکرونی انتخاب شد. همچنین برای تعیین نقش اندازه ذرات روی سرعت اکسیداسیون، پودر نانومتری در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  اکسید شد.

### ۳-۲- تحلیل ترموسینتیک

پارامتر سینتیک تغییرات وزنی حاصل از داده های اکسیداسیون به صورت زیر بیان می شود:

محیط تا دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در هوای معمولی حرارت داده شدند. (۲) در اکسیداسیون همدما، ابتدا نمونه‌ها در اتمسفر آرگون با بیشترین سرعت ممکن به دمای مورد نظر رسیده و سپس با تغییر اتمسفر (از آرگون به هوا) در این دما نگهداری شدند. تست غیرهمدما به این دلیل انجام شد که محدوده دمایی که تغییرات وزنی به طور چشمگیر افزایش می یابد، برای انجام فرآیند اکسیداسیون همدما انتخاب شود. به کمک معادلات سینتیک شناخته شده، نتایج ترموگراویمتری با هدف تبیین سینتیک اکسیداسیون، مورد تحلیل قرار گرفت. شناسایی فازهای مینرالی پیش و پس از اکسیداسیون نیز توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (X-ray diffractometer model Siemens) انجام شد.



شکل ۲. مورفولوژی پودر نیتريد آلومینیوم میکرونی (بالا) و نانومتری (پایین).

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج آزمون ترموگراویمتری

نتایج اکسیداسیون غیرهمدما (منحنیهای TG در اتمسفر هوا) در شکل ۳ نشان داده شده است. مجموع وزن

آلومینیوم است. اما با گذشت زمان و ایجاد این لایه، اتمهای اکسیژن برای رسیدن به هسته نیتريد آلومینیوم باید از لایه محافظ عبور کنند. به این ترتیب ادامه فرآیند اکسیداسیون توسط مکانیزم نفوذ کنترل خواهد شد. معادلات ۳ و ۴ مدل‌های کنترل کننده واکنش و کنترل کننده نفوذ (جاندر) را توصیف می‌کند:

$$-\ln(1-\alpha) = k_F t \quad (\text{معادله ۳})$$

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k_I \quad (\text{معادله ۴})$$

که در آن  $k_I$  و  $k_F$  به ترتیب ثابت‌های سرعت معادله واکنش درجه اول و معادله جاندر هستند.

شکل ۵-الف و ب به ترتیب تطابق مدل واکنش درجه اول و مدل جاندر را با داده‌های تجربی اکسیداسیون نشان می‌دهد. هر چه دمای اکسیداسیون بالاتر می‌رود، محدوده زمانی مدل واکنش درجه اول کوچکتر می‌شود و بر محدوده مدل نفوذی (جاندر) افزوده می‌شود. از طرف دیگر شیب نمودارهای هر دو مدل با بالا رفتن دما، افزایش می‌یابد. که نشان از افزایش مقادیر  $k$  در معادلات ۳ و ۴ با افزایش دما دارد.

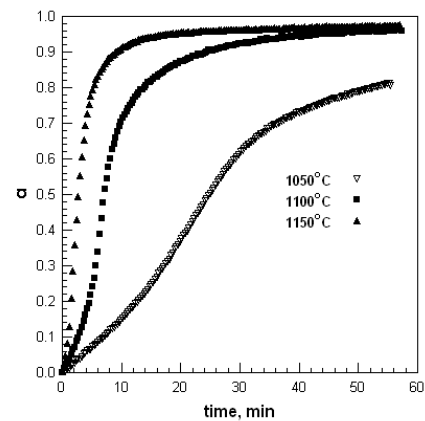
جدول ۲ ثابت  $k$  حاصل از رگرسیون خطی مدل‌های واکنش درجه اول و جاندر را در سه دما نشان می‌دهد. افزایش  $k$  با افزایش دمای اکسیداسیون در اینجا قابل توجه است. بر اساس رابطه آرنیوسی زیر بین ثابت سرعت  $k$  و دما، انرژی اکتیواسیون برای هر دو مدل محاسبه شد:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{معادله ۵})$$

که مقدار انرژی اکتیواسیون برای مرحله اول (واکنش درجه اول)،  $283 \text{ kJ/mol}$  و برای مرحله دوم (جاندر)  $365 \text{ kJ/mol}$  به دست آمد. افزایش انرژی اکتیواسیون در مرحله دوم نشان از نرخ تغییرات بیشتر ثابت سرعت در محدوده مکانیزم

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} \quad (\text{معادله ۲})$$

که در آن  $\alpha$ ، درجه واکنش (یا میزان پیشرفت واکنش)،  $m_0$  وزن اولیه نمونه،  $m_t$  وزن نمونه در زمان  $t$  و  $m_\infty$  وزن نمونه بعد از اکسیداسیون کامل است. شکل ۴ تغییرات درجه واکنش را با زمان در دماهای مختلف نشان می‌دهد.



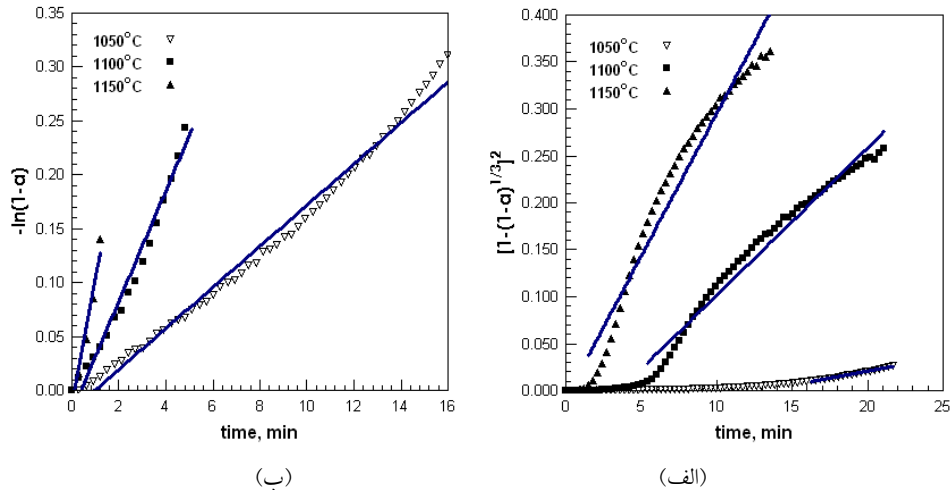
شکل ۴. تغییرات درجه واکنش با زمان اکسیداسیون در ایزوترم‌های  $1050^\circ\text{C}$  و  $1100^\circ\text{C}$  و  $1150^\circ\text{C}$ .

همانطور که مشاهده می‌شود، وزن نمونه در زمانهای اولیه اکسیداسیون در دمای  $1100^\circ\text{C}$  و  $1150^\circ\text{C}$  با نرخ زیادی افزایش یافته و بعد از آن به دلیل نزدیک شدن به اکسیداسیون کامل، نرخ تغییرات درجه واکنش ثابت می‌ماند. در دمای  $1050^\circ\text{C}$ ، بعد از ۵۵ دقیقه تنها ۸۰ درصد واکنش پیش رفته است و نرخ افزایش وزن، کمتر از دو دمای بالاتر آن است.

برای توضیح رفتار سینتیکی اکسیداسیون در زمانهای اولیه از معادله نرخ واکنش درجه اول استفاده شد که بیانگر سینتیک جوانه زنی و رشد است و در ادامه فرآیند از معادله جاندر جهت توجیه مکانیزم نفوذ استفاده شد. برای توجیه وجود این دو مرحله، بهتر است بار دیگر به شکل ۱ توجه شود. ملاحظه می‌شود که در فرآیند اکسیداسیون پودر، در آغاز لایه اکسیدی محافظی پیرامون ذره ایجاد می‌شود. در ایجاد این لایه، تنها کنترل کننده فصل مشترک ذره نیتريد

در منابع (جدول ۱) دارند.

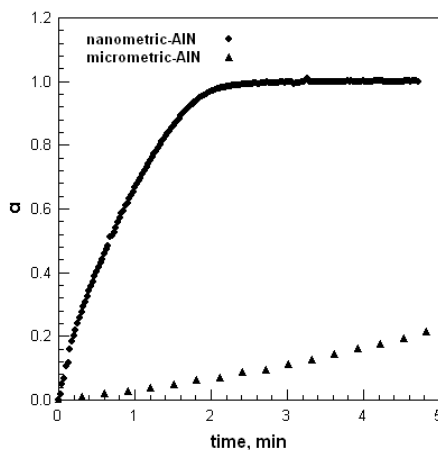
نفوذی جاندر با تغییرات دما است. مقادیر به دست آمده برای انرژی اکتیواسیون، همخوانی بسیار خوبی با مقادیر ذکر شده



شکل ۵. تغییرات درجه واکنش اکسیداسیون در مدل واکنش درجه اول (الف) و در مدل جاندر (ب).

جدول ۲. ثابت k (بر حسب ۱/min) و ضریب همسازی حاصل از تطابق داده های تجربی اکسیداسیون با مدل های واکنش درجه اول و جاندر.

دما (°C)	معادله واکنش درجه اول		معادله نفوذی جاندر	
	k (× 10 <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup>	k (× 10 <sup>-3</sup> )	R <sup>2</sup>
1050	1.91	0.9873	2.98	0.9892
1100	5.12	0.9692	15.7	0.9746
1150	11.6	0.9479	30.4	0.9516



شکل ۵. تغییرات درجه واکنش اکسیداسیون در دمای ۱۱۰۰°C برای پودر AIN نانومتری و میکرومتری.

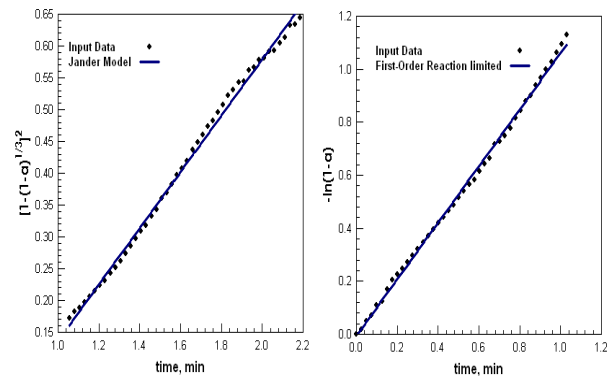
نتایج داده های اکسیداسیون پودر نانومتری بر حسب درجه واکنش در شکل ۶ در مقایسه با پودر میکرونی آورده شده است. مشاهده می شود که در ۳ دقیقه اول اکسیداسیون پودر نانومتری کامل می شود و این در حالی است که درجه واکنش اکسیداسیون پودر میکرونی بعد از ۵ دقیقه، ۰/۲ است و هنوز در محدوده مرحله اول (واکنش درجه اول) قرار گرفته است.

برای پودر نانومتری همانند پودر میکرونی، از مدل های واکنش درجه اول و جاندر برای توضیح رفتار سینتیکی اکسیداسیون در دمای ۱۱۰۰°C استفاده شد. شکل ۶-الف و ب، نحوه تغییرات درجه واکنش در دو مدل را نشان می دهد.

همانطور که مشخص است ثابت سرعت واکنش در مرحله‌ای که توسط فصل مشترک کنترل می‌شود، ۲۱ برابر، و در مرحله‌ای که توسط نفوذ کنترل می‌گردد حدود ۲۷ برابر شده است که این امر بیانگر نرخ زیاد اکسیداسیون پودر نانومتری در مقایسه با پودر میکرومتری است.

جدول ۳. ثابت  $k$  (بر حسب  $1/\text{min}$ ) و ضریب همسازی حاصل از تطابق داده‌های تجربی اکسیداسیون با مدل‌های واکنش درجه اول و جاندر برای پودرهای نانومتری و میکرومتری AIN در دمای  $1100^\circ\text{C}$ .

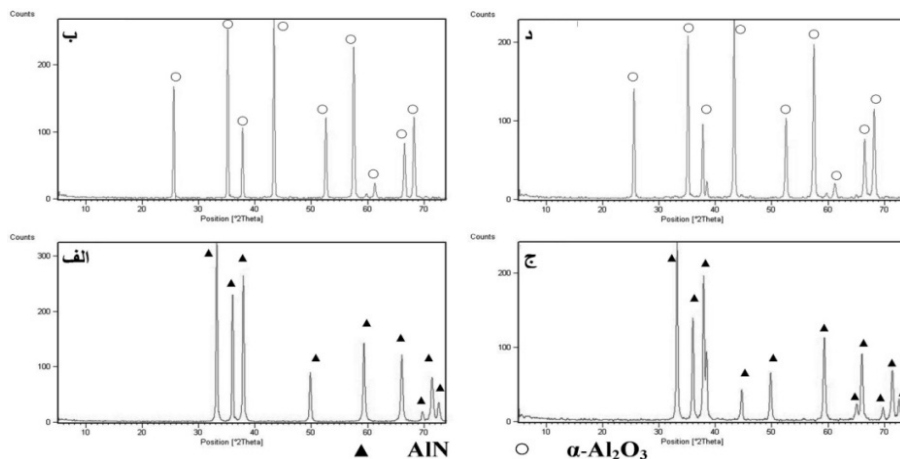
	معادله واکنش درجه اول		معادله نفوذی جاندر	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
N-AIN	1.07	0.9977	0.442	0.9960
M-AIN	0.05	0.9692	0.016	0.9746



(الف) (ب)

شکل ۶. تغییرات درجه واکنش اکسیداسیون پودر AIN نانومتری در مدل واکنش درجه اول (الف) و در مدل جاندر (ب) و در دمای  $1100^\circ\text{C}$ .

جدول ۳ ثابت  $k$  حاصل از رگرسیون خطی دو مدل را برای مقایسه پودر میکرومتری و نانومتری نشان می‌دهد.



شکل ۷. الگوهای XRD مربوط به پودرهای اولیه (الف و ج) و اکسیدشده در دمای  $1100^\circ\text{C}$  (ب و د).

اکسیداسیون کردند است و شدت پیکهای مشخصه آن با افزایش دمای اکسیداسیون افزایش یافت. از نظر ظاهری نیز پودر خاکستری رنگ نیتريد آلومینیوم پس از حرارت دیدن (و تکمیل اکسیداسیون) به رنگ سفید درآمد.

### ۳-۳- نتایج XRD

به منظور درک بهتر از فرآیند اکسیداسیون پودر نیتريد آلومینیوم، آنالیز پراش پرتو ایکس پودر، پیش و پس از اکسیداسیون در دمای  $1100^\circ\text{C}$  انجام شد که نتیجه آن در شکل ۷ آمده است. آنالیز XRD نشان داد که محصول

4. Gu, Z., Edgar, J.H., Wang, C., Coffey, D.W., *Thermal Oxidation of Aluminum Nitride Powder*, J. Am. Ceram. Soc. 89(7) (2006) 2167-2171.
5. Harris, J.H., R.A. Youngman, and R.G. Teller, *On the Nature of the Oxygen-Related Defect in Aluminum Nitride*. J. Mater. Res., 1990. 5(8): p. 1763-1767.
6. Slack, A. and T.F. McNelly, *Growth of High-Purity AlN Crystals*. J. Crystal Growth. 34(2) (1976) 263-279.
7. Slack, G.A., Schowalter L.J., Morelli, D., Freitas, J.A., *Some Effects of Oxygen Impurities on AlN and GaN*, J. Cryst. Growth. 246 (2002) 287-298.
8. Yue, R., et al., *SIMS Study on the Initial Oxidation Process of AlN Ceramic Substrate in the Air*. Appl. Surf. Sci. 148 (1999) 73-78.
9. Katnani, A.D. and K.I. Papatthomas, *Kinetics and initial stages of oxidation of aluminum nitride: Thermogravimetric analysis and x-ray photoelectron spectroscopy study*. J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 1135-1340.
10. Suryanarayana, D., *Oxidation kinetics of aluminum nitride*. J. Amer. Ceram. Soc. 73(4) (1990) 1990-1992.
11. Boch, P., Glandus, J.C., Jarrige, J., Lecompte, J. P., Mexmain, J., *Sintering, oxidation and mechanical properties of hot pressed aluminium nitride*, Ceram. Int. 8 (1982) 34-40.
12. Sato, T., Haryu, K., Endo, T., Shimada, M., *High temperature oxidation of hot-pressed aluminium nitride by water vapour*, J. Mater. Sci. 22 (1987) 2277-2280.
13. Bellosi, A., Landi, E., Tampieri, A., *Oxidation behavior of aluminum nitride*, J. Mater. Res. 8 (1993) 565-572.
14. Robinson, D., Dieckmann, R., *Oxidation of aluminium nitride substrates*, J. Mater. Sci. 29 (1994) 1949-1957.
15. Brown, A.L. and M.G. Norton, *Oxidation kinetics of AlN powder*. Journal of Materials Letters. 17 (1998) 1519-1522.
16. Maghsoudipour, A., Moztarzadeh, F., Saremi, M., Heinrich, G.J., *Oxidation behavior of AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites*. Ceram. Int. 30 (2004) 773-783.
17. Gozzia, D., M. Montozzi, and P.L. Cigninib, *Oxidation kinetics of refractory carbides at low oxygen partial Pressures*. Solid State Ionics. 123 (1999) 11-18.
18. Quanl, J., Haijun, Z., Suping, L., Xiaolin, J., *Effect of particle size on oxidation of silicon carbide powders*. Ceram. Int. 33 (2007) 309-313.

#### ۴- نتیجه گیری

اکسیداسیون غیرهمدمای پودرهای میکرونی و نانومتری نیتريد آلومینیوم نشان داد که وزن کسب شده توسط نانوپودر در حدود سه برابر پودر میکرونی است. دمای آغاز اکسیداسیون نیز برای پودر نانومتری بسیار کمتر از پودر میکرونی بود. برای تفسیر سینتیک اکسیداسیون، فرآیند به دو بخش تقسیم شد؛ در زمان های اولیه از معادله نرخ واکنش درجه اول (مکانیزم جوانه زنی و رشد) و در ادامه فرآیند از معادله جاندر (مکانیزم نفوذ) برای توجیه مکانیزم نفوذ استفاده شد. انرژی اکتیواسیون هر دو مرحله محاسبه و همخوانی قابل قبولی میان آنها با مقادیر گزارش شده در منابع ملاحظه شد. اثر افزایش دما بر سینتیک اکسیداسیون پودر میکرونی نیز به کمک معادلات به کار گرفته شده، از طریق افزایش ثابت سرعت ( $k$ ) برای هر مرحله نشان داده شد. به همین صورت، اثر کاهش اندازه ذره بر سینتیک اکسیداسیون، ارزیابی و ملاحظه شد که کاهش اندازه ذره از حدود ۱۰ میکرون به حدود ۱۰۰ نانومتر، ثابت سرعت اکسیداسیون را در مرحله‌ای که توسط فصل مشترک کنترل می‌شود، ۲۱ برابر، و در مرحله‌ای که توسط نفوذ کنترل می‌گردد حدود ۲۷ برابر می‌کند. ضریب همسازی قابل قبول به دست آمده در تمام مراحل، نشان دهنده قابل اعتماد بودن محاسبات انجام شده بود.

#### مراجع

1. Luo, B., et al., *High Breakdow M-I-M Structures on Bulk AlN*. Solid State Electron. 46(4) (2002) 573-576.
2. Slack, G.A., *Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity*. J. Phys. Chem. Solids. 34 (1973) 321-335.
3. Strite, S. and H. Morkoc, *Gallium Nitride, Aluminum Nitride and Indium Nitride: A Review*. J. Vac. Sci. Technol. B, 10(4) (1992) 1237-1266.