

CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LAS FASES INTERMETÁLICAS EN EL PROCESO DE UNIÓN POR TRANSICIÓN DE FASE LÍQUIDA EN EL SISTEMA Al/Ni

S.D.P. Tumminello⁽¹⁾, S. Sommadossi^(1,2)

(1) Lab. de Caracterización de Materiales, Fac. de Ingeniería, Univ. Nacional del Comahue, ARGENTINA

(2) UE-IDEPA, CCT-Comahue, CONICET, ARGENTINA

E-mail: ssommado@uncoma.edu.ar

RESUMEN

El desarrollo de nuevos materiales con funcionalidades específicas para dar respuesta las exigencias tecnológicas modernas, impulsa constantemente el estudio de propiedades básicas y tecnológicas en el marco de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Por otro lado, la innovación en métodos de procesamiento reviste gran importancia tecnológica. Por ello es de sumo interés obtener propiedades fisicoquímicas y tecnológicas de fases intermetálicas (FIs) formados entre el sustrato de Ni y el Al como aleación de aporte luego de aplicar el método de unión por transición líquida de fases (TLPB). En este trabajo se presenta el comportamiento cinético y microestructural de las primeras FIs generadas en la zona de unión (ZU) para 800, 900 y 1000°C mediante la medición de los espesores y desplazamientos de los frentes de reacción con microscopía óptica. A partir de los resultados de composición química obtenida con SEM-EDS y el diagrama de fases de equilibrio se identifican las FIs Al_3Ni_2 , Al_3Ni y $AlNi$ en la ZU. El crecimiento de las capa Al_3Ni_2 a 800°C se mostró lineal respecto del tiempo. En cambio el crecimiento conjunto de las capas Al_3Ni y $AlNi$ a 900 y 1000°C evidenció un control difusivo. Los valores promedios de micro-dureza Vickers indicaron valores 10 veces mayor para Al_3Ni_2 respecto del sustrato de Ni.

Tópico: 2, Materiales Metálicos

Palabras clave: intermetálicos, TLPB, Al-Ni, cinética.

1. INTRODUCCIÓN

La innovación en el procesamiento y exploración de nuevos materiales con funcionalidades específicas para satisfacer los cada vez más exigentes requerimientos tecnológicos y ecológicos, impulsa sostenidamente los esfuerzos orientados a tales fines en el área interdisciplinaria de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Entre estos requerimientos se pueden mencionar las restricciones medioambientales, la buena resistencia térmica, mecánica y a la corrosión [1-3]. En ese sentido el método de unión por transición líquida de fases (Transient Liquid Phase Bonding, TLPB) presenta sus ventajas sobre otros métodos ya que promueve la formación de una ZU constituida con fases estables a altas temperaturas a partir de un procesamiento a bajas temperaturas mediante procesos de difusión-reacción consumiendo totalmente el material de aporte situado entre los sustratos [4]. En particular el sistema Ni-Al es muy interesante debido a su amplio intervalo de temperaturas de transición correspondientes a sus FIs, que como se puede apreciar en el diagrama de fases de equilibrio de la Fig. 1, van desde 700°C para Al_3Ni_5 a 1638°C para $AlNi$ [5]. Esta característica permitiría obtener FIs estables de 300 a 500°C por encima de la temperatura de procesamiento de acuerdo a los datos termodinámicos, encontrando aplicaciones en la industria eléctrica y electrónica en contactos sometidos a altas temperaturas debido al pasaje de altas intensidades de corriente.

Sin embargo la termodinámica no permite predecir el tiempo necesario para obtener FIs de espesores adecuados a una determinada temperatura de procesamiento. Por ello es de vital importancia el estudio de la cinética de crecimiento de estas FIs considerando a la unión Ni/Al como un par de difusión-reacción. A partir de este tipo de estudio se ponen de manifiesto los mecanismos de transformación de fases que resultan controlantes del proceso integral. En general, luego de la etapa de nucleación el mecanismo controlante, o más lento, del crecimiento es la reacción en la interfase entre dos sustratos. Luego el mecanismo controlante más usual en este tipo de procesos es el transporte de material o difusión a través de la capa de FIs en crecimiento. Esto último se debe a que el

espesor creciente de la FI retarda el transporte de material hacia las interfases donde se produce la reacción con los sustratos. Mediante estos estudios se pueden determinar las constantes de crecimiento de las FIs o los coeficientes de interdifusión [6].

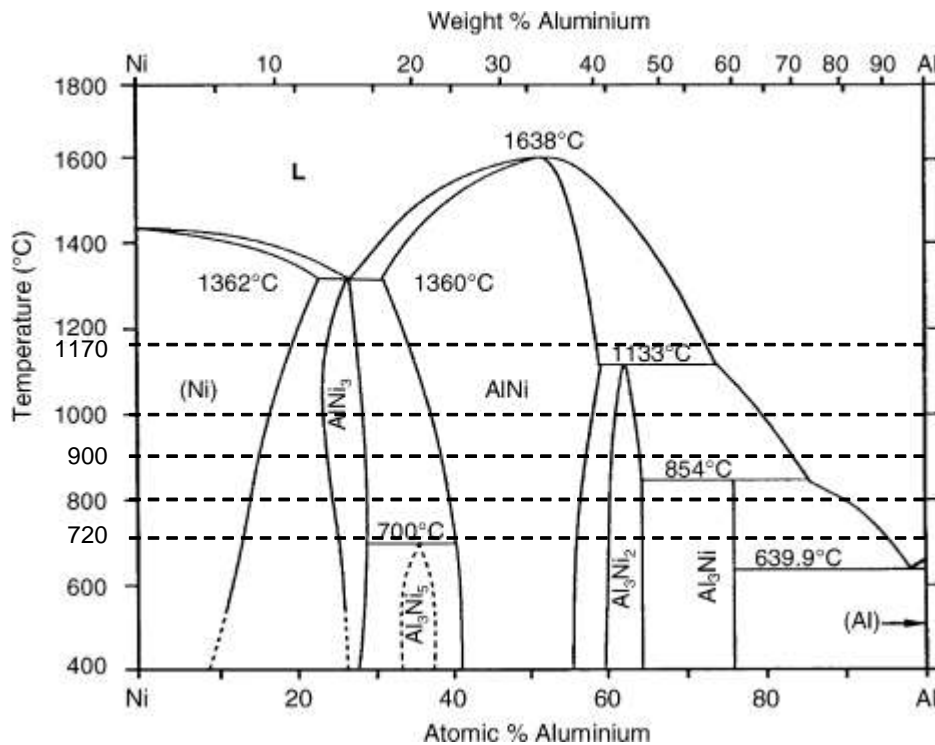


Figura 1. Diagrama de fases de equilibrio del sistema Ni-Al [5] y temperaturas de tratamientos térmicos.

Se han realizado estudios similares en otros sistemas materiales asociados al mismo método de unión TLPB, donde se han determinado los mecanismos de transformación que controlan el crecimiento de las capas de FIs, aspectos morfológicos y la identificación química y cristalográfica de las capas de FIs. En particular los sistemas Cu/In y Cu/In-48Sn han mostrado para las capas de FIs que crecen entre dos interfases sólidas, un crecimiento parabólico y lineal, respectivamente [7-10].

En este trabajo se pretende continuar con estudios previos realizados sobre la caracterización microestructural y cinética de uniones Ni/Al a 720°C [11,12], extendiendo el análisis para 800, 900 y 1000°C para la caracterización morfológica, química y cinética de las FIs. Así como también se realizará el seguimiento de propiedades mecánicas como la dureza de las FIs en función de la temperatura y el tiempo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La preparación de las muestras se realizó a partir de Ni y Al de alta pureza (5N). Los sustratos de Ni fueron seccionados en rodajas de 1 mm de espesor y luego pulidas con pasta de diamante de 15 μm hasta terminación espejo. Por otro lado el Al como aleación de aporte se laminó hasta obtener un espesor de 200 μm , el cual fue ensamblado entre 2 discos de Ni y fijados para mantener un espesor constante en la ZU. Los materiales fueron atacados químicamente para eliminar la presencia de óxidos que pudieran obstaculizar la interacción entre ellos. Con el fin de realizar mediciones de espesor de las capas de FIs con marcadores estáticos para determinar el desplazamiento individual de los frentes de reacción, se posicionaron en algunos sectores de la ZU láminas delgadas de cuarzo.

Los tratamientos isotérmicos a 800, 900 y 1000°C se realizaron en ampollas de cuarzo en hornos eléctricos bajo una atmósfera inerte de Ar, previa evacuación de aire, para evitar posibles oxidaciones. Se realizaron tratamientos isotérmicos a diferentes tiempos en varias muestras para asegurar reproducibilidad de los datos. Se midieron los

Se pulieron los cortes transversales de las uniones o pares de difusión con papeles de lija y pasta de diamante hasta 1 μm para realizar la inspección con microscopía óptica de la morfología y la medición del espesor de las

FIs en la ZU. En un microdurómetro Vickers de carga variable integrado a un microscopio óptico se realizaron indentaciones preliminares con distintas cargas para obtener diagonales adecuadas en comparación con el espesor de las FIs. De esta manera se garantiza una determinación de la dureza representativa de la capa de FIs eliminando cualquier influencia de otras capas, del sustrato o del material de aporte. Los valores de dureza reportados surgen de promediar por lo menos 5 indentaciones.

La determinación de la composición química de las capas de FIs se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) a partir de la observación del corte transversal de la ZU.

3. RESULTADOS

Para dar mayor claridad a esta sección, a continuación se presentarán y discutirán los resultados en 3 sub-secciones: (i) Morfología, (ii) Cinética y (iii) Dureza.

3.1. Morfología

Considerando las condiciones de equilibrio y las temperaturas de tratamiento térmico indicadas en la Fig. 1, se deben considerar las siguientes situaciones en cuanto a la predicción de aparición de FIs en la ZU:

- intervalo A $AlNi_3$, $AlNi$, Al_3Ni_2 , Al_3Ni entre 700 y 854°C
- intervalo B $AlNi_3$, $AlNi$, Al_3Ni_2 entre 854 y 1133°C
- intervalo C $AlNi_3$, $AlNi$ mayor a 1133°C

En general la secuencia de aparición de FIs sigue el incremento en composición del elemento de mayor punto de fusión. En nuestro caso, las primeras FIs en aparecer son las más pobres en Ni y luego siguen las más ricas en Ni. En la Fig. 2a se puede apreciar una ZU típica del intervalo A correspondiente a una unión o par de difusión obtenida mediante un tratamiento térmico a 750°C durante 15 min. Se evidencia una interacción libre de obstáculos e impurezas en la interfase del sustrato de Ni durante el fundido del material de aporte Al. Los análisis de composición química de 56.1 y 70.8 at.% Al muestran que los valores se corresponden a las FIs Al_3Ni_2 y Al_3Ni , respectivamente, en concordancia con el diagrama de fases de equilibrio. Cabe destacar que las capas de FIs tienen dos frentes de reacción. En particular el crecimiento de la primer FI en la ZU es Al_3Ni se desarrolla inicialmente a través de una interacción líquido/sólido entre el Al fundido y el Ni. Su otro frente de reacción es sólido/sólido en la interfase con Al_3Ni_2 . Como es de esperar, la morfología irregular y facetada indica un desarrollo mayor de la FI Al_3Ni en dirección al Al líquido. Por su parte la FI Al_3Ni_2 presenta una morfología de capa homogénea con frentes de reacción planos paralelos a las superficies del sustrato de Ni.

Por otro lado, las muestras correspondientes al intervalo B, representada en la Fig. 2b obtenida a 900°C luego de 5 min, indican la presencia de $AlNi$ y Al_3Ni_2 , donde la FI Al_3Ni_2 se desarrolla mediante una interacción sólido/líquido a diferencia de lo que ocurre para Al_3Ni_2 en el intervalo A. A su vez se aprecia un crecimiento menos facetado en la interacción líquido/sólido en el intervalo B que en el A, presentando un crecimiento lobular. Además se pueden ver precipitados de Al_3Ni en la matriz de Al y rodeando a las formas lobulares de Al_3Ni_2 . La presencia de esta FI rica en Al, que no debería estar presente a 900°C, ocurre al enfriarse el líquido sobresaturado en Ni y cruzar la línea de transición invariante de 854°C.

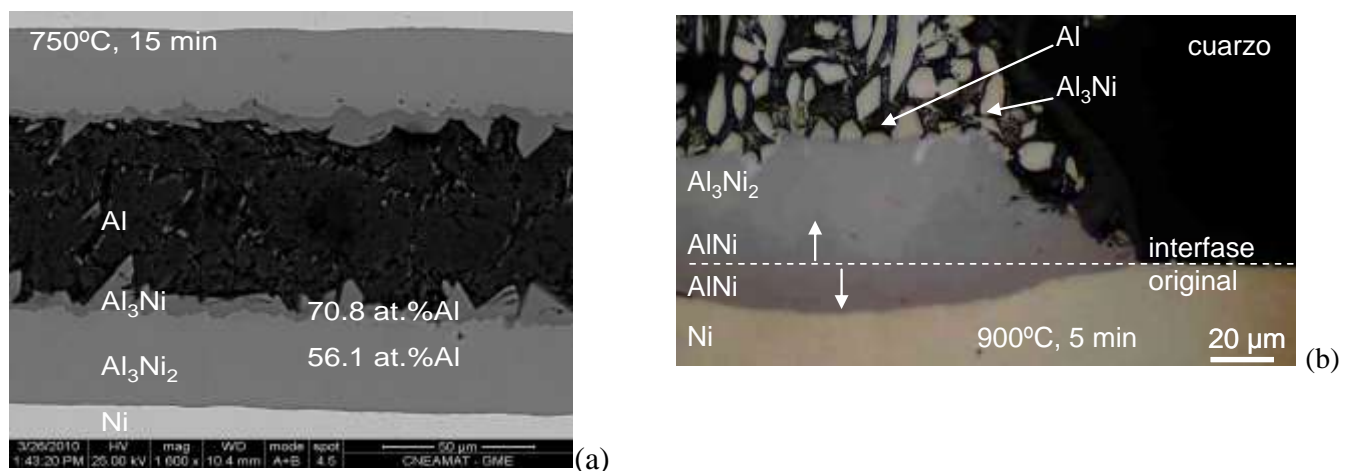


Figura 2. Micrografías SEM de cortes transversales de uniones Ni/Al representativa del intervalo A a 750°C y 15 min (a) y

del intervalo B a 900°C y 5 min (b)

3.2. Cinética

El crecimiento de fases en forma de capas homogéneas puede modelarse de acuerdo a la siguiente ley de potencia [13]:

$$\Delta x = k \cdot t^n \quad \text{o} \quad \log \Delta x = \log k + n \cdot t$$

Donde Δx es el espesor de la capa de FI, t es el tiempo de tratamiento térmico, k es la constante de velocidad de crecimiento, y n es el factor exponencial. El valor de n ofrece información crítica sobre el mecanismo de transformación de fases controlante del crecimiento de la FI. Si n tiende a 1 el crecimiento de la capa de FI es lineal con el tiempo o controlado por reacción en la interfase. Por otro lado, si n tiende a 0.5 indica que el crecimiento de la capa de FI es cuadrático respecto del tiempo o controlado por difusión. En líneas generales el crecimiento de estas capas de FIs suele ser lineal en los primeros estadios del crecimiento pero a medida que el espesor de las FIs crece se hace cuadrática, dado que se dificulta el transporte de material a través de la misma para alcanzar las interfaces y reaccionar con la otra especie para generar más volumen de FI.

En trabajos previos [11,12] en las ZU obtenidas a 720°C luego de 20 min para espesores iniciales de Al de aproximadamente 20 μm aparecen las FIs más ricas en Ni (AlNi_3 , AlNi , Al_3Ni_2), mientras que las muestras actuales (ver Fig. 2a) obtenidas a partir de parámetros temperatura-tiempo similares con espesores iniciales de Al de 100 μm aparecen las FIs más ricas en Al (Al_3Ni_2 , Al_3Ni) coexistiendo con Al remanente. El desarrollo de las capas de FIs respecto del tiempo está influenciado por el espesor original de Al puro entre los sustratos debido al tiempo de disolución y saturación del líquido. Se requieren tiempos más amplios para generar las mismas FIs contempladas por el diagrama de fases de equilibrio a una determinada temperatura a mayor cantidad de aleación de aporte entre los sustratos. Por ello en esta instancia del trabajo actual se presentarán resultados cinéticos sobre las FIs pobres en Ni (a diferencia de los trabajos previos) y en una instancia posterior del trabajo se presentará.

A continuación se presentan los resultados de las mediciones de espesor de las capas de FIs para diferentes temperaturas. Como se puede apreciar en la Fig. 3a, el crecimiento del espesor de la capa de FI Al_3Ni_2 mediante interacción sólido/sólido sigue una tendencia lineal con el tiempo a 800°C a juzgar por el ajuste experimental para el valor de n cercano a 1 (0.844). La capa de FI Al_3Ni que crece por interacción sólido/líquido en el intervalo A no fue medida en esta instancia. En la Fig. 3b y 3c se presenta el crecimiento conjunto de la capa NiAl y Al_3Ni_2 en función del tiempo para 900 y 1000°C, respectivamente. Considerando el buen ajuste de estos resultados con una tendencia cuadrática y de valores de n cercanos a 0.5 (0.544 y 0.495) se puede decir que el control del crecimiento es por difusión en el intervalo B.

Los resultados cualitativos sobre el desplazamiento del frente de reacción de la capa de FI AlNi en dirección al sustrato de Ni y en dirección opuesta al mismo se puede apreciar en la Fig. 2b al utilizar una capa de cuarzo inerte como marcador estático sobre la superficie del Ni impide la interacción del Al con el Ni dejando intacta la superficie original del Ni. Se puede apreciar que el desplazamiento de los dos frentes de reacción es comparable. Esto indica que la movilidad o interdifusión de los átomos de Ni y Al en ambas direcciones a través de la capa de la FI AlNi_3 . En este sentido se puede apreciar que la capa de FI Al_3Ni_2 crece mayoritariamente en dirección al líquido y no hacia las fases sólidas.

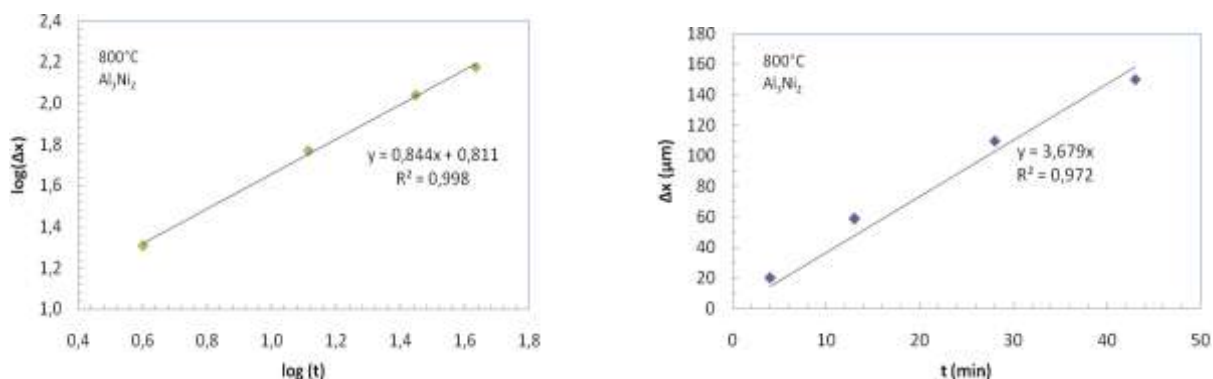


Figura 3. Dependencia del espesor de FIs con el tiempo a 800°C

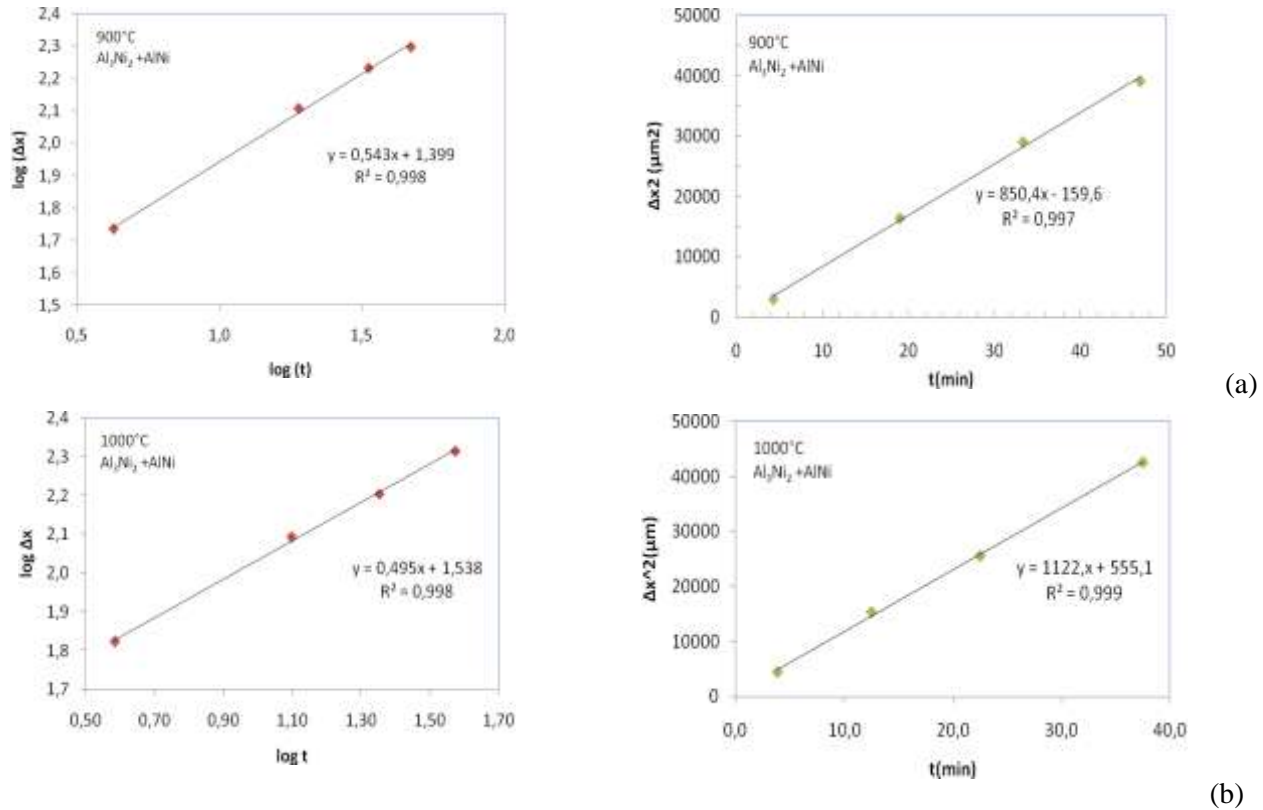


Figura 4. Dependencia del espesor de FIs con el tiempo a 900 (a) y 1000°C (b)

3.3. Dureza

Las determinaciones de dureza requirieron una exploración de cargas aplicadas para evitar influencias de materiales vecinos a las regiones que se pretendían analizar o de deterioros por extrema fragilidad, como se aprecian en la Figura 5, permitiendo una selección correcta de la carga a aplicar. Los valores promedios de dureza mostraron que el Ni es más blando que todas las FIs a todos los tiempos y temperaturas. Los valores promedios encontrados son 96 y 940 HV0.05 para el Ni y Al_3Ni_2 , respectivamente. Evidenciando una marcada diferencia de dureza entre estos materiales, de hasta un orden de magnitud como se aprecia en la Figura 5b.

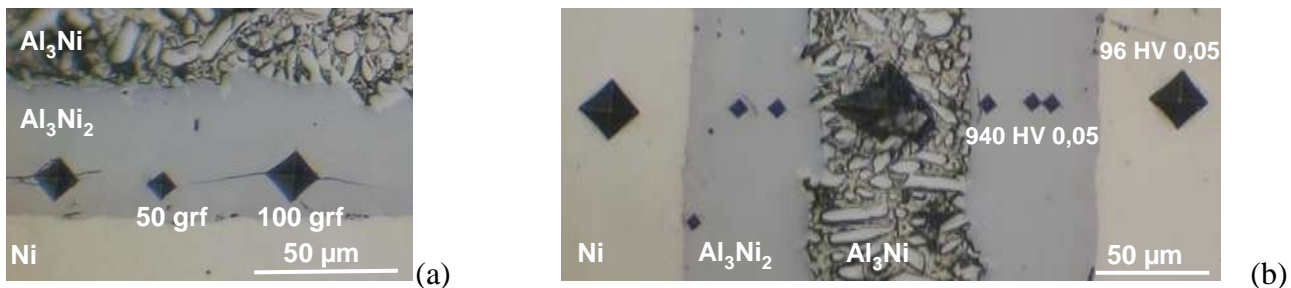


Figura 5. Improntas de ensayos de micro-dureza Vickers sobre capas de FIs para 900°C indicando fracturas para cargas altas (a) y valores comparativos para el sustrato de Ni y Al_3Ni_2 (b)

4. CONCLUSIONES

De los resultados y discusiones precedentes se pueden inferir los siguientes aspectos:

- Se detectaron en las ZU la presencia de las FI predichas por el diagrama de equilibrio para las muestras del intervalo A. Sin embargo en el intervalo B se forman precipitados de Al_3Ni al enfriar la muestra.

- El crecimiento de la FIs resultantes de la interacción sólido/sólido en el intervalo A es lineal o controlada por la reacción en la interfase.
- El crecimiento de la capa conformada por las FIs AlNi y Al₃Ni₂ para el intervalo B presentó una dependencia cuadrática con el tiempo o controlado por difusión.
- Los valores de dureza más altos fueron de 940 HV0.05 para la capa Al₃Ni₂ , casi 10 veces mayor que el del Ni.

REFERENCIAS

- [1] COST Action 531 - Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering 1. A T Dinsdale, A Watson, A Kroupa, J Vřešťál, A. Zemanová, J. Vízdal. 2008, 289 pp.
- [2] T. Velikanova, M. Turchanin, O. Fabrichnaya. Index of Selected Soldering and Brazing Systems. G. Effenberg, S. Ilyenko (ed.) Springer Materials – The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>). DOI: 10.1007/978-3-540-47004-5_2. pp 249-273
- [3] COST Action 602 - Advanced solder materials for high temperature application (HISOLD), www.cost.esf.org
- [4] W F Gale, D A Butts. Sci. and Tech. of Welding and Joining 9-4 (2004) 283-300
- [5] H. Okamoto. J. Phase Equilibria 14 (1993) 257
- [6] R.W. Cahn, “Physical metallurgy”; 1965, John Wiley & Sons Inc. – New York
- [7] Sommadossi S., Gust W., Mittemeijer E.J.: Characterization of the reaction process in diffusion-soldered Cu/In-48Sn/Cu joints, Mater. Chem. Phys. 77:3 (2002) 924-929.
- [8] Sommadossi S., Huici J., Khanna P.K., Gust W., Mittemeijer E.J.: Mechanical properties of Cu/In-Sn/Cu diffusion soldered joints, Z. Metallkd. 93:6 (2002) 496-501.
- [9] Sommadossi S., Gust W., Mittemeijer E.J.: Phase Characterization and kinetic behaviour of diffusion-soldered Cu/In/Cu interconnections, Mater. Sci. Technol. 19:4 (2003) 528-534.
- [10] Sommadossi S., Litynska L., Zieba P., Gust W., Mittemeijer E.J.: Transmission electron microscopy investigation of the microstructure and chemistry of Si/Cu/In/Cu/Si interconnections, Mater. Chem. Phys. 81:2-3 (2003) 566-568.
- [11] López G.A., Sommadossi S., Zieba P., Gust W., Mittemeijer E.J.: Phase characterization of diffusion soldered Ni/Al/Ni interconnections, Interface Science 10:1 (2002) 13-19.
- [12] López G.A., Sommadossi S., Zieba P., Gust W., Mittemeijer E.J.: Kinetic behavior in diffusion soldered Ni/Al/Ni interconnections, Mater. Chem. Phys., 78:2 (2002) 459-463.
- [13] H. Schmalzried: “Chemical kinetics in solids”, 1995, VCH, Weinheim