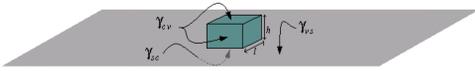


1. The following figure illustrates a nucleation of a completely faceted cubic particle on a flat substrate. Write down an expression for the energy change due to the formation of nuclei in a functional form of its size. Then, find the critical size (h^* , l^*) and energy barrier of nucleation.



[from MIT lecture note]

$$\Delta G = -\Delta G_v \cdot V + \sum_i A_i \sigma_i$$

$$= -\Delta G_v \cdot l^2 h + l^2 (\sigma_{sl} + \sigma_{cv} - \sigma_{sc}) + \Delta l h \cdot \sigma_{cv}$$

$\Delta G = 0$ at critical size.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial l} \Big|_{h=l^*} = -\Delta G_v \cdot 2l^* h^* + 2l^* (\sigma_{sl} + \sigma_{cv} - \sigma_{sc}) + \Delta h^* \sigma_{cv} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial h} \Big|_{l=l^*} = -\Delta G_v (l^*)^2 + \Delta l^* \sigma_{cv} = 0 \quad (2)$$

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sc} \quad (3)$$

$$(2) \rightarrow l^* = \frac{4\sigma_{cv}}{\Delta G_v}$$

$$\therefore (1) \rightarrow -\Delta G_v \cdot 2l^* h^* + 2l^* \frac{4\sigma_{cv}}{\Delta G_v} \sigma_{cv} + \Delta h^* \sigma_{cv} = 0$$

$$\sigma_{cv} (-2h^* + \frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v} + h^*) = 0$$

$$\therefore h^* = \frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v} \quad (\because \sigma_{cv} \neq 0)$$

$$\therefore \Delta G^* = -\Delta G_v (l^*)^2 h^* + 4l^* h^* \sigma_{cv}$$

$$= -\Delta G_v \left(\frac{4\sigma_{cv}}{\Delta G_v} \right)^2 \left(\frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v} \right) + \left(\frac{4\sigma_{cv}}{\Delta G_v} \right)^2 \cdot 2\sigma_{cv}$$

$$+ 4 \cdot \frac{4\sigma_{cv}}{\Delta G_v} \left(\frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v} \right) \cdot \sigma_{cv}$$

$$= \left(\frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v} \right) \left(-\frac{16\sigma_{cv}^3}{\Delta G_v} + \frac{16\sigma_{cv}^3}{\Delta G_v} \right) + \frac{16\sigma_{cv}^3}{(\Delta G_v)^2}$$

$$= \frac{16\sigma_{cv}^3}{(\Delta G_v)^2}$$

$$\therefore l^* = \frac{4\sigma_{cv}}{\Delta G_v}, \quad h^* = \frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v}, \quad G^* = \frac{16\sigma_{cv}^3}{(\Delta G_v)^2}$$

Prediction of Interface Reaction Products Between Cu And Various Solder Alloys By Thermodynamic Calculation

기계공학과 20232619 김태영

1. Introduction

건강과 환경적인 이유로 Pb 없는 solder alloy을 만들기 위한 노력들이 있다. Pb-Sn을 대체하기 위해 Sn base에 Ag, Zn, In, Bi, Sb and Cu가 대안으로 선택되고 있다. 이에 Cu substrate위에 다양한 alloy에 대한 연구들이 보고된 바 있다. 최근 Van Loo 등은 화학적 potential이 증가하는 방향으로는 확산할 수 없다는데 기반한 모델을 발표하였다. 하지만 위 모델은 soldering 중 어느 compound가 먼저 형성되는지는 알려주지 않는 단점이 있다. 따라서 이번 연구를 통해 substrate/solder 계면에서 처음 형성되는 intermetallic compound을 예측하고자 한다. 이번 연구의 key idea는 substrate/solder 계면의 metastable equilibrium을 계산하여 예측하는 것이다.

2. Basic Assumption And Thermodynamic Calculation

기본적으로 substrate/solder 계면에서의 반응은 확산을 통한 반응이다. 본 연구에서도 순수 Cu와 순수 Sn 사이 계면에서의 반응을 예측하고자 한다. 이를 위해서 Cu-Sn binary system의 equilibrium에 대해서 먼저 계산되어야 한다. 여기서는 CALPHAD 방법을 사용하여 계산하였다. 열역학적 모델을 통해 Gibbs energy를 구한 다음, 실험값을 대입하여 model parameter을 설정하였다. Fig1에선 열역학적 변수에 따라 계산된 Cu-Sn system이 있고, Fig2에선 metastable phase boundary을 계산하여 나타냈다. Fig3에서는 liquid과 f.c.c.의 Gibbs energy을 나타내었는데, Cu_3Sn 및 Cu_6Sn 와 Gibbs energy 사이 straight line이 formation의 driving force이다.

3. Application to Sn-Pb, Sn-Bi, Sn-Zn And Sn-Ag Binary Eutectic Solder

Fig4 에서는 Cu-Sn-Pb ternary system의 250°C에서의 결과가 있다. Solubility에 대한 실험값이 없지만, 뒷부분에서 없어도 가능함을 보일 예정이다. Fig5에서 metastable equilibrium을 계산하였지만, 어느 선이 soldering process의 맨 처음인지는 추측할 수 있다. 식(1)~(5)을 통해 diffusion coefficient와 concentration gradient 사이의 관계를 계산할 수 있다. 이를 통해 반응 초기에 Sn이 substrate interface에 saturate 되는 양은 매우 적음을 알 수 있다. 이를 통해 Fig6과 같이 표기할 수 있다. Fig7에선 Cu-Sn-Bi, Fig9에선 Cu-Sn-Zn에서 eutectic composition은 각각 43at% Bi와 14.9at% Zn이다. Cu-Sn-Ag에 대해선 명확하게 계산할 순 없지만 eutectic composition은 3.8at% Ag로 나타났다.

4. Discussion

Cu-Sn-In ternary system 에서는 51.7at% In 이 나왔지만, 실험데이터가 부족해 확실하지 않다. 다만 Cu_6Sn_5 뿐만 아니라 다른 compound가 생성될 수 있음은 추측할 수 있다.

5. Conclusion

Substrate와 liquid solder alloy 사이의 열역학적 상태는 초기 상태의 metastable equilibria을 통해 예측할 수 있다. Metastable 상태에서 강한 driving force을 통해 초기 intermetallic compound을 예측한다.

Prediction of Ti/Al₂O₃ Interface Reaction Products By Diffusion Simulation

기계공학과 20232619 김태영

1. Introduction

고온 작동하는 장치에서 Metal-Ceramic joining이나 coating이 늘어나고 있다. 계면에서의 생성물이 joint의 기계적 성질에 큰 영향을 미치므로 상당히 중요하다. 따라서 이를 예측하는 것은 매우 도움이 된다. Ti와 Al 사이 계면에 대한 연구는 많이 이루어졌다 선행 연구들에서 공통적으로 얇은 Ti 위에선 Ti₃Al, 두꺼운 Al 위에서는 TiAl로 형성된다는 점이다.(1050°C~1100°C) 최근 우리는 Cu substrate/liquid solder 계면을 metastable equilibrium을 통해 예측해냈다. 이번 연구에선 위 방식을 통해 solid/solid 계면에 대해 시뮬레이션 하고자 한다. 위 연구에서는 TiAl의 안정성에 대해서 진행하며 특히 초기 Ti 두께가 미치는 영향에 대해서 확인하고자 한다.

2. Thermodynamic Calculation

계산은 CALPHAD 방법이 사용되었다. 열역학적 모델에서 Gibbs energy을 얻은 뒤, model parameter을 실험값을 통해 최적화하였다. BCC Ti 상은 두개의 sublattice model을 통해 묘사되었다. (Ti, Al)_a(Va, O)_c에서 Ti와 Al는 서로의 metal sublattice을 대체할 수 있고 Vacancy와 Oxygen이 틈새를 채운다.

3. Simulation of Multicomponent Diffusion

Multicomponent system에서 diffusion은 Fick-Onsager law에 따라 표현된다. Multicomponent 에서는 계면에서의 조성은 phase diagram으로 결정되지 않고 두 상의 tie-line에서 결정된다. 일반적으로 n개의 조성을 갖는 경우 n-2개의 자유도가 있다. 식(8)과 같이 n-1개의 solute component을 나타낼 수 있으며 interface concentration은 boundary condition에 의해 결정된다.

4. Prediction of Ti/Al₂O₃ Interface Reaction

Ti-Al-O system을 1100°C에서 진행한 결과를 Fig1에 나타내었다. Metastable phase는 Fig2에 나타내었다. 두 Fig을 통해 diffusion path는 isopotential line 중 하나에 가깝다고 추측할 수 있지만 정확한 값은 알 수 없다. Metastable equilibrium 상태에서 driving force를 계산할 수 있으며 이를 위해서 각 phase의 nucleation activation energy가 비교되어야 한다. 하지만 실험값이 부재로 인해 first-forming phase 예측을 통해 interface composition을 계산하였다. Fig3 에서 ~600초까지는 Al보다 빠른 Oxygen의 diffusion으로 인해 Ti가 먼저 Oxygen와 saturate 되었다. 600초 이후에는 Ti가 saturate되면서 낮은 Al, 높은 oxygen 방향으로 이동하였다. 이를 통해 안정화되면서 TiAl의 비중은 줄고 Ti₃Al의 비중 비 증가한 것을 예상할 수 있다. 실제 diffusion과 예측과는 다르지만, Ti와 Oxygen의 saturation 되면서 TiAl의 안정성 감소 및 Ti₃Al로의 변환을 알 수 있었다.

5. Conclusion

계면에서 반응 생성물은 metastable equilibrium을 통해 생각할 수 있으며, Interface 조성은 diffusion 시뮬레이션으로 결정될 수 있음을 확인하였다.