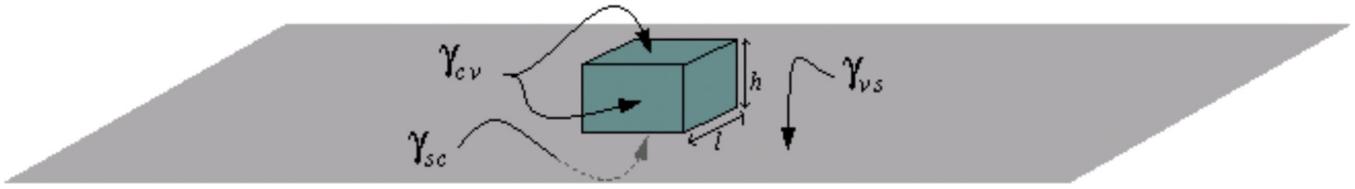
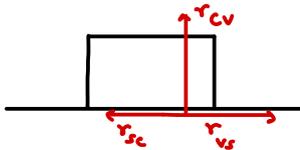


1. The following figure illustrates a nucleation of a completely faceted cubic particle on a flat substrate. Write down an expression for the energy change due to the formation of nuclei in a functional form of its size. Then, find the critical size ( $h^*$ ,  $l^*$ ) and energy barrier of nucleation.



$$\Delta G = -V_{\text{particle}} \cdot \Delta G_v + \sum A_{\text{particle}} \cdot \gamma_i \quad \leftarrow V_{\text{particle}} : \text{particle의 부피}, A_{\text{particle}} : \text{particle의 interface와 만나는 면적}$$

$$V_{\text{particle}} = l^2 h, \quad A_{\text{particle}} = l^2 \text{ 이고,}$$



평형 조건에서  $\gamma_{sc} = \gamma_{vs}$  이므로,

$$\begin{aligned} \Delta G &= -V_{\text{particle}} \cdot \Delta G_v + \sum A_{\text{particle}} \cdot \gamma_i \\ &= -l^2 h \cdot \Delta G_v + (l^2 + 4hl) \gamma_{cv} + l^2 \gamma_{vs} - l^2 \gamma_{sc} \\ &= -l^2 h \cdot \Delta G_v + (l^2 + 4hl) \gamma_{cv} \end{aligned}$$

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

critical size 를 구하기 위해,  $l = l^*$ ,  $h = h^*$  일때,  $\frac{\partial \Delta G}{\partial h} = 0$  &  $\frac{\partial \Delta G}{\partial l} = 0$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial h} = -l^2 \Delta G_v + 4l \gamma_{cv} = 0 \quad \text{..... ㉑}$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial l} = -2l h \Delta G_v + (2l^2 + 4h) \gamma_{cv} = 0 \quad \text{..... ㉒}$$

㉑에서  $l^* = \frac{4 \gamma_{cv}}{\Delta G_v}$ , 이를 ㉒에 대입하면

$$-8h^* \gamma_{cv} + \left( \frac{8 \gamma_{cv}}{\Delta G_v} + 4h^* \right) \gamma_{cv} = 0$$

$$\frac{8 \gamma_{cv}}{\Delta G_v} = 4h^* \quad \therefore h^* = \frac{2 \gamma_{cv}}{\Delta G_v}$$

$$l^* = \frac{4 \gamma_{cv}}{\Delta G_v}, \quad h^* = \frac{2 \gamma_{cv}}{\Delta G_v} \quad \text{이므로,} \quad l^* = 2h^*$$

energy barrier  $\Delta G^*$  를 구하면

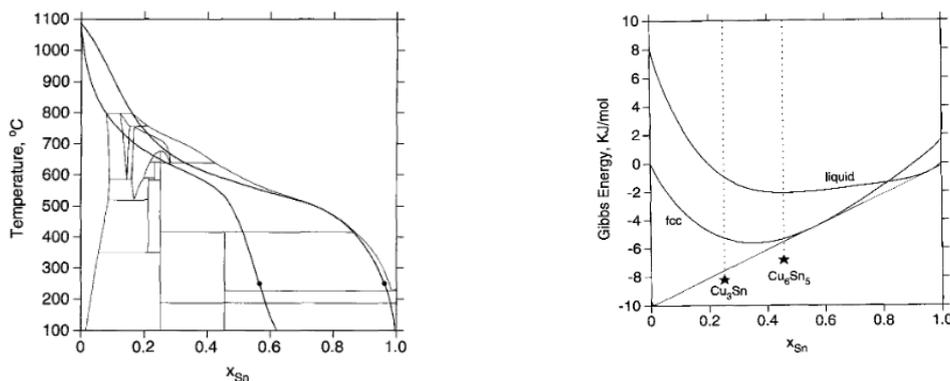
$$\begin{aligned} \Delta G^* &= -l^{*2} h^* \Delta G_v + (l^{*2} + 4h^* l^*) \gamma_{cv} \\ &= -\left( \frac{4 \gamma_{cv}}{\Delta G_v} \right)^2 \cdot \frac{2 \gamma_{cv}}{\Delta G_v} \cdot \Delta G_v + \left[ \left( \frac{4 \gamma_{cv}}{\Delta G_v} \right)^2 + 4 \cdot \frac{4 \gamma_{cv}}{\Delta G_v} \cdot \frac{2 \gamma_{cv}}{\Delta G_v} \right] \gamma_{cv} \\ &= \frac{16 \gamma_{cv}^3}{(\Delta G_v)^2} \end{aligned}$$

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

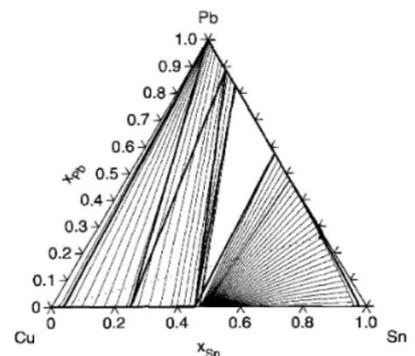
# 1. Summary of "Prediction of Interface reaction products between Cu and various solder alloys by thermodynamic calculation",

이 논문은 soldering process 중 substrate와 solder interface에서 어떤 intermetallic compound가 형성되는지 예측하기 위한 새로운 방법을 제시한 논문이다. Substrate와 solder alloy에서 형성되는 반응으로 인한 생성물은 substrate/solder joint의 기계적 특성에 큰 영향을 주기 때문에, 어떤 생성물이 형성되는지 예측하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다.

논문에서 제시된 아이디어는 다음과 같다. 먼저 substrate와 solder 사이의 interface에서 metastable equilibrium을 계산한다. 이 논문에서는 Cu-rich FCC phase와 liquid phase의 metastable equilibrium을 계산했다. 그리고 가장 높은 driving force를 가진 composition을 soldering 과정에서 먼저 형성된다고 선택하여, interface에서 어떤 조성이 형성되는지 예측했다. 이러한 아이디어는 pure Cu와 pure Sn의 interface에서 형성되는 조성을 예측하기 위해 Cu-Sn binary system을 계산하는 아이디어로부터 생각해보았다.



계산결과, metastable phase boundary가 equilibrium phase diagram과 overlap이 되는 지점을 확인하여  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 과  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 가 형성됨을 알 수 있었고, 이에 따른 driving force를 계산하여  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 가 driving force가 더 크기 때문에, 더 먼저 형성됨을 예측했다. 이러한 예측 결과는 실제 실험과 잘 일치함을 확인했다. 이후, 이 아이디어를 Cu-Sn-Pb, Cu-Sn-Bi, Cu-Sn-Zn, Cu-Sn-Ag에 적용해보았다. 예를 들어, Cu-Sn-Pb에서 Sn-Pb의 eutectic point는 26.1 at% Pb이다. Cu/Sn-Pb joint에서 Sn은 Cu 쪽으로 diffusion이 잘 되지 않기 때문에, Sn/Pb ratio는 거의 반응전 크기와 일치한다. 따라서, 왼쪽 phase diagram에서 볼 수 있듯이, Sn-Pb의 eutectic point는 26.1 at%에서 고정되고, 이후, driving force가 더 큰  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 와 연결된 tie-line을 따른다. 즉, 최종적으로  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 가 형성되는 것이다. Cu-Sn-Bi, Cu-Sn-Ag에서도 비슷한 양상이 나타나  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 가 형성되었으나, Cu-Sn-Zn에서는 metastable liquid가 Zn에 가깝게 형성되어, driving force가 더 큰 CuZn  $\gamma$ 가 형성되었다. Cu-Sn-In system에서는 아직 충분한 연구결과가 형성되어 있지 않아, 현재까지의 데이터를 바탕으로 확인할 수 있는 점은 interface에서  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 가 형성되지 않는다는 예측결과이다.



## 2. Summary of "Prediction of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface reaction products by diffusion simulation," Byeong-Joo Lee, Acta Materialia 45, 3993-3999 (1997)

이 논문에서는 thermodynamic calculation과 diffusion simulation에 기초하여 metal과 ceramic의 interface에서의 반응에 의한 reaction product를 예측하는 방법에 대해 소개하고 있다. Ti과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 사이의 interface에서 반응이 일어나는데, 여러 연구에 의해, TiO보다는 Ti<sub>3</sub>Al, TiAl과 같은 Ti-alumides가 형성된다는 사실이 밝혀졌다. 하지만, thin Ti layer에서는 Ti<sub>3</sub>Al이 형성되고, thick Ti layer에서는 Ti<sub>3</sub>Al, TiAl이 동시에 관측되어, 왜 Ti layer의 thickness에 따라 형성되는 Ti-alumides가 다른지 확인이 필요했다. 따라서 Cu substrate와 Sn solder 사이의 interface에서 metastable equilibrium을 계산한 후, Cu-rich FCC phase와 liquid phase의 metastable equilibrium, 생성된 compound의 driving force를 계산하여, 더 높은 driving force를 가진 compound가 생성될 것이라고 예측하는 아이디어를 이용하여 설명하고자 했다.

1100°C에서 interface composition of βTi in metastable equilibrium을 결정하기 위해, diffusion simulation을 진행했다. 이를 위해 처음 Ti-layer의 thickness는 250 μm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thickness는 semi-infinite로 가정했다. Ti는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 diffusion하는 양은 매우 작기 때문에, 이에 대한 diffusion coefficient는 계산하지 않았다. 처음 반응이 시작될 때, interface에서 βTi의 composition in metastable equilibrium은 0.8 at%O, 46 at%Al이다. 반응 60초 후, 아직 oxygen이 Ti matrix에 충분히 saturated되지 않고, O의 diffusion이 Al보다 크기 때문에, O가 먼저 saturation이 된다. 600초에서는 O가 거의 saturated 되었지만, 아직 interface의 composition은 60초일때와 거의 동일하게 이루어져 있다. 이때, TiAl의 driving force가 가장 크기 때문에, TiAl이 interface에서 형성되기 시작한다. 3600초, 7200초에서는 O가 완전히 saturated되어, interface composition은 low Al, high O 방향으로 간다. 이 경우, TiAl의 stability가 감소하고, Ti<sub>3</sub>Al의 stability가 증가한다. 따라서 처음 형성된 TiAl층이 점차 Ti<sub>3</sub>Al로 변화하는 반응이 나타남을 예측할 수 있다. 이러한 예측을 위 phase diagram에 표시했다. Ti층의 두께에 따라 layer sequence의 경향도 달라지는데, 만일 Ti층의 두께가 두꺼우면, Ti에서 O이 saturated되는 시간이 오래 걸리기 때문에, TiAl이 오랫동안 존재할 것이다. 즉, βTi/αTi/Ti<sub>3</sub>Al/TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 layer가 형성될 것이다. Ti층의 두께가 얇을 경우, Ti matrix에 O이 빠르게 saturated되기 때문에, 기존에 먼저 생성된 TiAl도 모두 Ti<sub>3</sub>Al로 상변태하여 αTi/Ti<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 볼 수 있을 것이다.

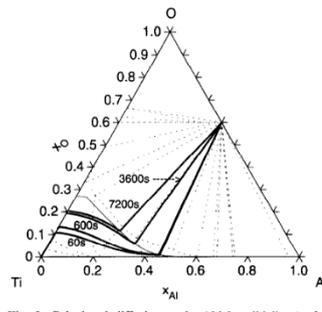


Fig. 3. Calculated diffusion paths (thick solid lines) after reaction times, 60, 600, 3600 and 7200 s between pure Ti and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1100°C. Equilibrium isothermal section (thin dotted lines) and metastable phase boundary between (βTi) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (thin solid line) are overlapped.

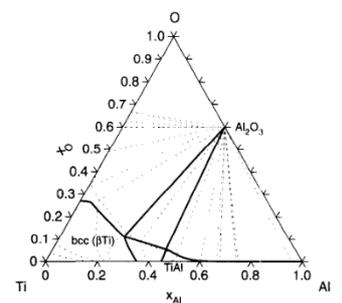


Fig. 4. Calculated metastable phase boundaries between (βTi), TiAl and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (thick solid lines) in the Ti-Al-O system at 1100°C, overlapped with equilibrium isothermal section (thin dotted lines).