

상변태 HW#4

20222331 01지4

1. $\gamma_{sc} = \gamma_{vs} (\theta = 90^\circ)$

$$\Delta G = -l^2 h \Delta G_v + 4lh \gamma_{cv} + \underbrace{l^2 \gamma_{cv}}_{\text{상기용 surface}} + \underbrace{l^2 \gamma_{sc} - l^2 \gamma_{vs}}_{\text{사라지는 surface}}$$

$$= -l^2 h \Delta G_v + (4lh + l^2) \gamma_{cv} \rightarrow \textcircled{1}$$

To minimize $\Delta G \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial l} \right)_{l=l^*, h=h^*} = 0, \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial h} \right)_{l=l^*, h=h^*} = 0$

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

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial l} = -2l^* h^* \Delta G_v + (4h^* + 2l^*) \gamma_{cv} \quad \text{대입 후 } h^* \text{에 대해 정리} \quad \therefore h^* = \frac{2\gamma_{cv}}{\Delta G_v}$$

① 식의 ΔG 에 l^*, h^* 대입

$$\Delta G^* = \left(-\frac{16\gamma_{cv}^2}{\Delta G_v^2} \cdot \frac{2\gamma_{cv}}{\Delta G_v} \cdot \Delta G_v \right) + \left(4 \cdot \frac{4\gamma_{cv}}{\Delta G_v} \cdot \frac{2\gamma_{cv}}{\Delta G_v} + \frac{16\gamma_{cv}^2}{\Delta G_v^2} \right) \cdot \gamma_{cv} = \frac{16\gamma_{cv}^3}{\Delta G_v^2}$$

2. 논문요약

제목 : Prediction of Ti/Al2O3 interface reaction products by diffusion simulation

1) Introduction

Ti/Al2O3 간의 계면에서는 TiO, Ti3Al, TiAl등의 많은 intermediate compound들이 나온다. 계면반응에서 어떤 compound가 생성되는지 예측하는 것이 중요하며, 많은 선행연구가 이루어져왔다. Initial Ti layer의 두께에 따라 다른 intermediate compound가 생성되는 것이 발견되었고, 이를 설명할 필요가 있다. 해당 논문에서는 initial two phases간의 metastable equilibrium을 가정하고, 가장 높은 driving force를 가지는 상이 먼저 생긴다는 방법을 사용하였다. Diffusion simulation을 통해, solid/solid interface, solid liquid reaction에서의 interface 조성을 구하였다.

2) Thermodynamic approach

Ti-Al-O system에서 다음과 같은 sublattice model 사용 : $(Ti, Al)_a (Va, O)_c$, $a=1$ $b=3$ for BCC

$$\text{Gibbs free E : } G_m = y_{Ti} y_{Va}^o G_{Ti:Va} + y_{Al} y_{Va}^o G_{Al:Va} + y_{Ti} y_o^o G_{Ti:O} + y_{Al} y_o^o G_{Al:O} + aRT(y_{Ti} \ln y_{Ti} + y_{Al} \ln y_{Al}) + CRT(y_{Va} \ln y_{Va} + y_o \ln y_o) + \epsilon^x G_m$$

$$\text{Multicomponent diffusion equation : } J_K = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{Kj}^n \nabla C_j, D_{Kj} = \sum_{i \in S} (\delta_{ij} - u_i) u_i M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} + \sum_{i \notin S} \delta_{ij} u_i y_{Va} M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j}$$

3) Results

열역학 계산을 통해 fig1과 같은 Ti의 초기조성이 포함된 metastable phase boundary line을 얻을 수 있다. 초기상태에서 각 intermediate compound 생성의 driving force 계산에는 interface energy, misfit strain energy, nucleation activation energy가 사용된다. Diffusion simulation을 통해 얻은 simulation time별 diffusion path는 fig2와 같다. Al보다 빠른 O의 diffusivity로 인해, Ti matrix 내의 O의 chemical potential은 일정하고 diffusion은 O의 iso-chemical potential line을 따른다. Thermodynamic data를 이용하여 intermediate driving force를 계산하면 후보 상들 중 TiAl이 가장 높다. 60, 600 초의 intermediate compound와도 일치한다. 시간이 지나며 3600, 7200초에서는 low Al 방향으로 diffusion path가 이동하며 intermediate compound의 안정성은 Ti3Al이 더 높아지게 된다. 이것은 Ti matrix가 시간이 지남에 따라 oxygen의 potential이 올라가며 Ti를 saturation 시키기 때문이다. Initial titanium layer의 두께에 따라 intermediate compound가 달라지는 실험결과도 이것을 이용하여 설명할 수 있다. (Initial layer가 얇으면 아주 빠르게 Ti가 O에 saturate 되기 때문에 saturate 되기 전 안정한 compound TiAl이 보이지 않는다.)

Fig 1.

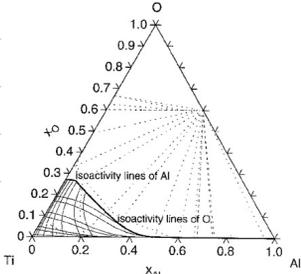
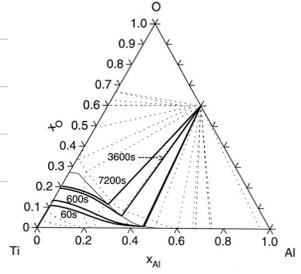


Fig 2.



3. 논문요약

제목 : prediction of interface reaction products between cu and various solder alloys by thermodynamic calculation.

1) introduction : Sn-Pb solder에서 interface reaction product가 joint의 물성에 큰 영향을 미친다. 다양한 intermetallic compound 중 가장 먼저 생성되는 상에 대한 예측이 필요한데, solder의 wettability을 가장 크게 바꾸기 때문이다. substrate/liquid solder 사이의 metastable equilibrium 계산을 통해 interface composition을 알 수 있다. 여러 후보 상들 중 가장 높은 driving force를 가지는 상이 제일 먼저 생성될 것이다.

2) method : substrate/solder 사이의 계면 반응은 diffusion controlled 반응이라는 기본 가정하에, 해당 system에서 나올 수 있는 상 들의 gibbs energy는 substitutional solution model을 통해 계산되었다.

3) Result :

(binary / Cu-Sn) Cu-Sn binary system에서, 해당 온도에서 metastable phase boundary 계산을 통해 생기는 후보 상들의 driving force 비교했을 때 $Cu_6Sn_5 > Cu_3Sn$ 이며 실험과 일치한다.

(ternary / Cu-Sn-Pb) Interface composition을 찾기 위해서는 복잡한 ternary diffusion equation을 풀어야하지만, 본 연구에서는 substrate와 liquid solder같이 두 상의 diffusion rate가 아주 클 때 approximation하는 방법을 사용하였다. pure cu와 solder의 조성을 직선으로 연결하였을 때 만나는 metastable line은 Cu_6Sn_5 조성을 향해 이어져 있다. 다른 system에서도 동일하게 예측가능하며, metastable line이 두 조성 가운데로 이어진다면, driving force 계산을 통해 어떤 상이 우세한지 예측할 수 있다.

하지만 thermodynamic information의 부족으로 intermetallic compound로 예측 되는 상들의 region을 정확히 알 수 없다면 사용할 수 없다는 한계점을 가지고 있다.

