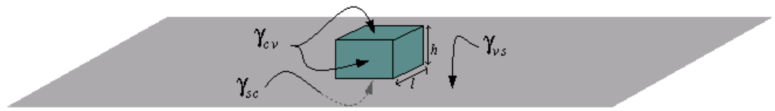
HW #4 신소재공학과 2022 2389 김 창훈

문제 1.

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 if its size. Then, find the critical size (h^*, l^*) and energy barrier of nucleation.



[from MIT lecture note]

$$\Delta G = -V_S \cdot \Delta G_V + \sum_i A_i \cdot \gamma_i \qquad V_S = l^2 \cdot h$$

[illegible] scheme 이용

$$\sum_i A_i \cdot \gamma_i = (4l \cdot h + l^2)\gamma_{cv} + l^2 \cdot (\gamma_{sc} - \gamma_{vs})$$

$$= 4 \cdot l \cdot h \cdot \gamma_{cv} + l^2 \cdot (\gamma_{cv} + \gamma_{sc} - \gamma_{vs})$$

i) $\left.\dfrac{\Delta G}{dh}\right|_{h=h^*} = -l^2 \cdot \Delta G_V + 4l \cdot \gamma_{cv} = 0 \rightarrow -l(l \Delta G_V - 4\gamma_{cv}) = 0$

$$\therefore l^* = \frac{4\gamma_{cv}}{\Delta G_V}$$

↓ 대입

ii) $\left.\dfrac{\Delta G}{dl}\right|_{l=l^*} = -2l^* h \cdot \Delta G_V + 4h \cdot \gamma_{cv} + 2l^* (\gamma_{cv} + \gamma_{sc} - \gamma_{vs}) = 0$

$$= -8h \cdot \gamma_{cv} + 4h \cdot \gamma_{cv} + \frac{8\gamma_{cv}}{\Delta G_V} \cdot (\gamma_{cv} + \gamma_{sc} - \gamma_{vs}) = 0$$

$$= -4 \cdot h \cdot \gamma_{cv} + \frac{8\gamma_{cv}}{\Delta G_V}(\gamma_{cv} + \gamma_{sc} - \gamma_{vs}) = 0$$

$$\therefore h^* = \frac{2(\gamma_{cv} + \gamma_{sc} - \gamma_{vs})}{\Delta G_V}$$

$$\rightarrow \Delta G^* = -\frac{32 \cdot \gamma_{cv}^2 \cdot (\gamma_{cv} + \gamma_{sc} - \gamma_{vs})}{(\Delta G_V)^2} + \frac{32(\gamma_{cv})^2 \cdot (\gamma_{cv} + \gamma_{sc} - \gamma_{vs})}{(\Delta G_V)^2} + \frac{16(\gamma_{cv})^2 \cdot (\gamma_{cv} + \gamma_{sc} - \gamma_{vs})}{(\Delta G_V)^2}$$

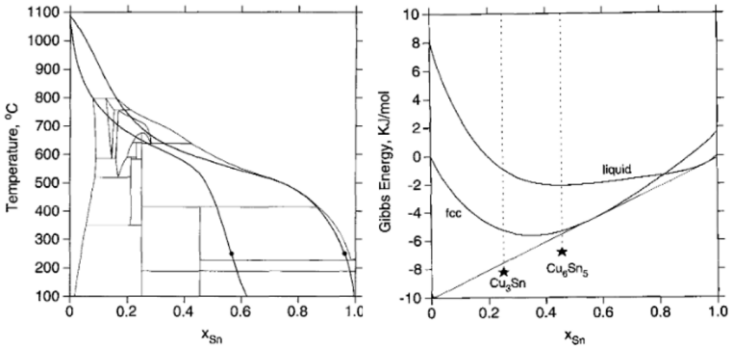
0

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot (\gamma_{cv})^2 \cdot (\gamma_{cv} + \gamma_{sc} - \gamma_{vs})}{(\Delta G_V)^2}$$

Q2. Prediction of Interface Reaction Products between Cu and Various Solder Alloys by Thermodynamic Calculation," Byeong-Joo Lee, N.M. Hwang and H.M. Lee, Acta Materialia, 45, 1867-1874 (1997)

납땜의 주 재료로 Sn-Pb binary alloy를 주재료로 사용하였는데, 환경 및 인체에 미치는 영향으로 인하여 다른 alloy로 조성을 변화 하여야 했다. 따라서, 후보 군으로 Ag, Zn, In, Bi, Sb 및 Cu로 두어 기판과 땜납 사이의 계면의 반응을 Multicomponent Diffusion 모델을 통해 연구한 논문이다.

열역학 모델을 사용하여 Cu – Sn binary alloy에 대해 계산한 결과를 요약하면,



먼저 납땜이 이루어지는 250도에서는 Cu-rich FCC와 liquid가 56.5 ~ 96.2 at% 에서 metastable equilibrium을 이루고 있다. Cu와 Sn이 이룰 수 있는 compound들(Cu_3Sn, Cu_6Sn_5)과 FCC와 liquid 간의 common tangent line을 통해 driving force를 계산하면, Cu6Sn5가 더 구동력이 크기에 처음 생성되는 intermetallic compound라고 예측할 수 있다.

이를 기반으로 다른 Eutectic alloy에 대해서 열역학 계산을 진행하였는데, Sn – Pb 의 경우

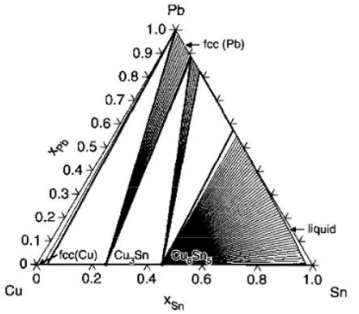


Fig. 4. Calculated isothermal section of Cu–Sn–Pb ternary system at 250°C.

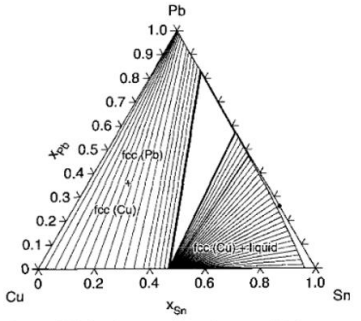


Fig. 5. Calculated metastable phase equilibria among Cu-rich f.c.c., Pb-rich f.c.c. and liquid in Cu–Sn–Pb ternary system at 250°C. The Sn–Pb eutectic composition is denoted by a filled circle.

Cu-rich FCC와 liquid간의 tie line을 지정하기 위해 Cu와 땜납의 조성을 이었을 때 만나는 meta-stable tie line은 Cu6Sn5와 이어져있다. 이는 Cu6Sn5가 초기 intermetallic compound라고 예측 할 수 있다.

이러한 방법론을 통해, metastable상의 tie line이 조성 간의 compound와 연결이 된다면 어떠한 상이 형성될지 예측할 수 있다는 점이 강점으로 뽑힌다.

Q3. Prediction of Ti/Al2O3 Interface Reaction Products by Diffusion Simulation," Byeong-Joo Lee, Acta Materialia 45, 3993-3999 (1997)

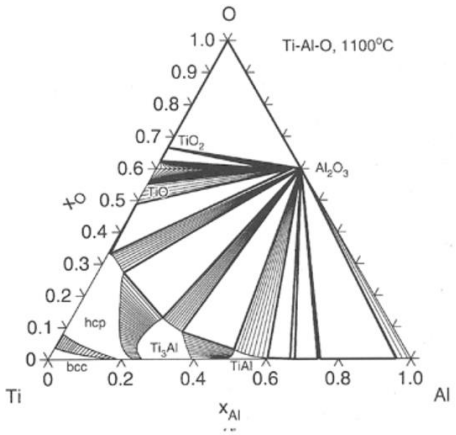


Fig. 1. Calculated isothermal section of the Ti–Al–O ternary system at 1100°C [19].

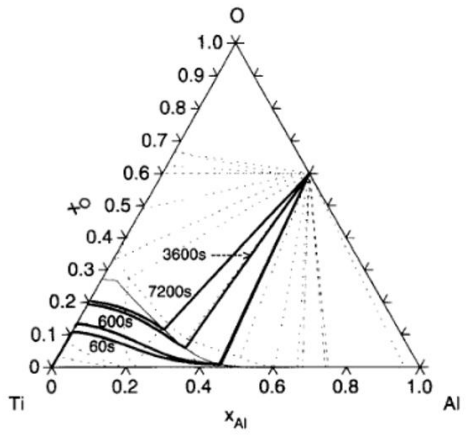


Fig. 3. Calculated diffusion paths (thick solid lines) after reaction times, 60, 600, 3600 and 7200 s between pure Ti and Al_2O_3 at 1100°C. Equilibrium isothermal section (thin dotted lines) and metastable phase boundary between (βTi) and Al_2O_3 (thin solid line) are overlapped.

Ti/Al2O3 계면 반응을 통해 연구 별로 다양한 중간 상들이 발견이 되었다. 열역학 계산을 통해 계면 반응을 통해 형성되는 가장 안정한 상을 시간이 흐름에 따라 어떻게 변하는지 소개하는 논문이다.

계면 반응을 시작하고 60초부터 600초가 흐르면 Ti 격자 내로의 Oxygen이 saturate되어 diffusion이 멈추게 된다. Al에 비해 Oxygen이 diffusivity가 훨씬 크기에 oxygen의 iso-potential 라인을 따라가게 된다. 그래서 Ti 와 Al의 compound중 TiAl이 가장 driving force가 강하여 초기 compound로 TiAl이 형성되게 된다.

시간이 흘러 3600s 이상이 되면, Ti와 TiAl 사이의 metastable phase boundary diagram을 통해 oxygen의 potential level이 증가하여 TiAl의 구조적 안정성이 감소하고 Ti_3Al이 가장 driving force가 큰 것을 확인 할 수 있다. 그래서 TiAl 에서 시간이 흐름에 따라 Ti_3Al로 변화하게 된다.

이러한 결과를 통해, Ti layer가 두껍다면 Ti 내부의 oxygen이 포화 되는데 시간이 오래 걸려, TiAl layer가 먼저 발견될 것이다. 그리고 그후 시간이 흘러 Ti3Al로 변화하는 것을 관찰 할 수 있을 것이며 Ti layer가 얇다면, Ti 내부로 oxygen이 빠르게 포화되어, TiAl이 빠른 시간 내에 Ti_3Al로 변화하여 거의 Ti3Al이 compound로 발견될 것이다.