

1. 반응의 ΔG 는 다음과 같다.

$$\Delta G = -l^2 h \Delta G_V + 4\gamma_{cv} l h + \Delta \gamma l^2 \quad (\Delta \gamma = \gamma_{cv} + \gamma_{sc} - \gamma_{vs})$$

ΔG 를 h 와 l 로 각각 편미분 했을 때 0이 되는 지점을 부터 h^* , l^* 를 알 수 있다.

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

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

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

l^* 대입

$$\Rightarrow -\frac{4\gamma_{cv}}{\Delta G_V} h^* \Delta G_V + 4\gamma_{cv} h^* + 2\Delta \gamma \frac{4\gamma_{cv}}{\Delta G_V} = 0$$

$$2\gamma_{cv} h^* = 4 \frac{\Delta \gamma \gamma_{cv}}{\Delta G_V}$$

$$\Rightarrow h^* = \frac{2\Delta \gamma}{\Delta G_V}$$

$$\Delta G^* = -l^{*2} h^* \Delta G_V + 4\gamma_{cv} l^* h^* + \Delta \gamma l^{*2}$$

$l^* h^*$ 대입

$$\Rightarrow \Delta G^* = -\frac{16\gamma_{cv}^2}{\Delta G_V^2} \cdot \frac{2\Delta \gamma}{\Delta G_V} \cdot \Delta G_V + 4\gamma_{cv} \cdot \frac{4\gamma_{cv}}{\Delta G_V} \cdot \frac{2\Delta \gamma}{\Delta G_V} + \Delta \gamma \cdot \frac{16\gamma_{cv}^2}{\Delta G_V^2}$$

$$= \frac{16\Delta \gamma \gamma_{cv}^2}{\Delta G_V^2}$$

[2] PREDICTION OF INTERFACE REACTION PRODUCTS BETWEEN Cu AND VARIOUS SOLDER ALLOYS BY THERMODYNAMIC CALCULATION

1. Introduction

건강과 환경 상의 이유로 Pb-free solder alloys의 필요성이 대두되었고, 다른 원소를 포함한 binary eutectic solder alloys가 제안되었다. soldering 중에는 다양한 intermetallic이 생성되고, 처음으로 생성되는 compound가 wettability of solder에 영향을 주므로 처음 생성 compound를 아는 것이 중요하다. 본 논문에서는 metastable equilibria로 driving force를 계산해 처음 생성 compound를 예측해봤다. 열역학 계산은 CALPHAD method를 이용했다.

2. Basic Assumptions and Thermodynamic Calculation

우선 Cu-Sn binary system으로 방법을 설명한다. 먼저 fcc와 liquid를 확장하여 metastable phase diagram을 그린다. 그러면 250°C에서의 fcc와 liquid의 조성을 알 수 있고, Gibbs Energy 그림에서 liquid와 fcc의 공통 접선을 그린다. 그리고 각 compound의 Gibbs energy를 구해서 공통 접선과의 수직 거리를 구하면 이것이 driving force가 된다. Cu-Sn에서는 Cu₆Sn₅가 가장 driving force가 큰 compound이고 soldering 과정 중 가장 먼저 생성된다. 이것은 실험 결과와 잘 일치한다.

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

ternary system에 대해서는 먼저 Cu substrate에 Sn-Pb binary eutectic solder alloys를 예로 들어 설명한다. liquid와 fcc의 metastable diagram을 그리면 Cu-rich fcc와 liquid 사이에 많은 tie-line이 존재하게 된다. 논문의 방법을 적용하기 위해서는 하나의 tie-line을 결정해야 하는데, 이 논문에서는 diffusion equation을 풀지 않고, diffusion rate이 매우 차이난다는 점을 이용한다. solid-liquid 경계에서 diffusion coefficients와 concentration gradient 관계는 다음과 같이 정리된다.

$$\nabla C_{Sn}^L \cong \frac{D_{Sn}^S}{D_{Sn}^L} \nabla C_{Sn}^S.$$

Sn과 Pb의 liquid에서의 self-diffusion coefficient는 solid Cu에서의 Sn과 Pb의 tracer diffusion coefficient보다 10¹⁰배 정도 크기 때문에 liquid에서의 concentration gradient는 거의 없다고 볼 수 있다. 이에 따라 interface에서의 liquid 조성은 초기 liquid 조성과 거의 같다고 볼 수 있고, pure Cu와 초기 liquid의 조성이 metastable Cu + liquid / liquid phase boundary가 만나는 점을 interface liquid 조성을 선택한다. 그러면 이 조성을 기준으로 tie-line을 정할 수 있고, 각 compound 들과 driving force를 계산해서 가장 먼저 나올 compound를 예측할 수 있다.

해당 방법을 적용하면 Cu-Sn-Pb, Cu-Sn-Bi, Cu-Sn-Ag에서는 Cu₆Sn₅가 예측된다. 하지만 Cu-Sn-Zn에서는 tie-line이 Cu-Zn line으로 뻗으며 CuZn_γ compound가 첫 번째 생성상으로 예측된다. 이는 실험 결과와도 잘 맞는다.

4. Discussion and Conclusion

Cu-Sn-In 같은 경우는 ternary compound가 생성되는데 열역학 파라미터가 이를 반영하지 못한다는 한계가 있고, Cu₆Sn₅가 나오지 않을 것만 알 수 있다. 만약 ternary compound에 대한 열역학 파라미터가 잘 정립 되어있다면, 본 논문의 방법으로 첫 번째 생성상을 예측할 수 있을 것으로 생각된다. 이 방법은 soldering 뿐만 아니라 solid/liquid metals or ceramics에도 phase diagram 정보만 있다면 확장하여 적용할 수 있을 것이다.

[3] PREDICTION OF Ti/Al₂O₃ INTERFACE REACTION PRODUCTS BY DIFFUSION SIMULATION

0. Abstract

metal/ceramics interface reaction에서 생성상을 예측하는 새로운 thermodynamic+diffusion simulation 방법을 제안한다. 이를 통해 β -Ti/Al₂O₃ interface reaction에서 새로운 상이 생성되는 과정을 예측했다. TiAl이 항상 가정 먼저 생겼지만 Ti matrix에서 O potential에 따라 TiAl의 안정성이 영향을 받음을 보였다.

1. Introduction

interface reaction에 따라 물질의 특성이 변하기 때문에 reaction products를 예측하고 조절할 수 있으면 도움이 많이된다. pure Ti와 Al₂O₃에 대한 많은 연구들이 있었는데, Ti의 두께에 따라 생성되는 상이 달라졌다. 이를 설명하는 논문이 있었으나, TiAl의 stability에 관해서는 설명이 부족했다.

이전에 soldering에서 상을 예측하는 연구를 했었는데 첫 생성상을 성공적으로 예측했고, 이 방법을 확장하여 본 논문에 적용한다. 전체 과정을 간단히 보면 local equilibrium을 계산하고 diffusion simulation을 통해 초기 상을 정한다. 그러면 driving force를 계산할 수 있게 되는데, 이를 기반으로 첫 번째 생성 compound를 예측할 수 있다. 이 방법을 β -Ti와 Al₂O₃의 1100°C에서의 interface reaction에 적용했다.

2. Thermodynamic Calculation and Simulation of Multicomponent Diffusion

CALPHAD 방법을 이용해서 Ti-Al-O ternary에 대한 thermodynamic 계산을 수행했다. Ti-Al-O ternary system에 대해서는 참고 논문의 파라미터를 사용했으며, Ti와 Al₂O₃의 metastable equilibrium도 계산했다.

diffusion 계산은 초기 β -Ti의 interface 조성을 알기 위해 사용한다. interface moving velocity가 같아야 한다는 관계를 통해 nonlinear differential equation을 얻고 newton-raphson 방법을 이용해 계산했다.

3. Prediction of Ti/Al₂O₃ Interface Reaction

thermodynamic 계산을 통해 metastable phase boundary를 계산하고, diffusion simulation을 통해 interface 조성을 결정했다. 그리고 60, 600, 3600, 7200초 후의 diffusion path를 얻었다. 60, 600초에서는 O가 β -Ti matrix에 포화되지 않았고, 이때 driving force of formation을 계산했을 때 TiAl이 가장 크게 나왔으며 첫 생성상으로 결정할 수 있었다. 3600, 7200초가 흘렀을 때는 β -Ti에 O가 포화된다. 그러면서 interface 조성은 low Al, high O 쪽으로 이동하는데, O potential이 증가함에 따라 TiAl의 안정성이 낮아지고, Ti₃Al의 안정성이 증가한다. 이것은 β -Ti matrix의 두께에 따라 실험 결과가 달라지는 것을 잘 설명해준다. β -Ti matrix의 두께가 클 때는 matrix에 O가 포화되는데 오랜 시간이 걸리고, 이에 따라 TiAl이 오래 남아있으며, 실험으로 보고되는 α -Ti/ β -Ti/Ti₃Al/TiAl/Al₂O₃ 형태가 된다. 하지만 β -Ti의 두께가 작으면 O가 빨리 포화되고, Ti₃Al만 관측되서, 실험으로 보고되는 α -Ti/Ti₃Al/Al₂O₃ 형태가 된다.

4. Conclusion

TiAl이 항상 먼저 생성된다는 것을 밝혔고, O가 포화됨에 따라 TiAl의 안정성이 떨어지며 Ti₃Al로 변화하고 최종 생성상이 달라질 수 있음을 보였다. β -Ti matrix의 두께가 O가 다 포화되는 시간에 영향을 미치고, 실험 결과의 이유를 밝혔다.