

Chapter 5. Defects in Solids

모든 재료는 결함(defect or imperfection)을 지님

Crystalline defect ~ 원자의 침입 (interstitials) or 공공 (vacancies)에 의해 비롯된 결정 격자의 불규칙

Point Defects in Metals (금속에서의 점 결함)

- **Vacancy** (공공, or vacant lattice) ~ 원자의 분실에 의한 빈 공간
- **Self-interstitial** (자기침입) ~ 결정을 구성하는 원자가 결정 사이의 작은 빈 공간에 침입한 원자

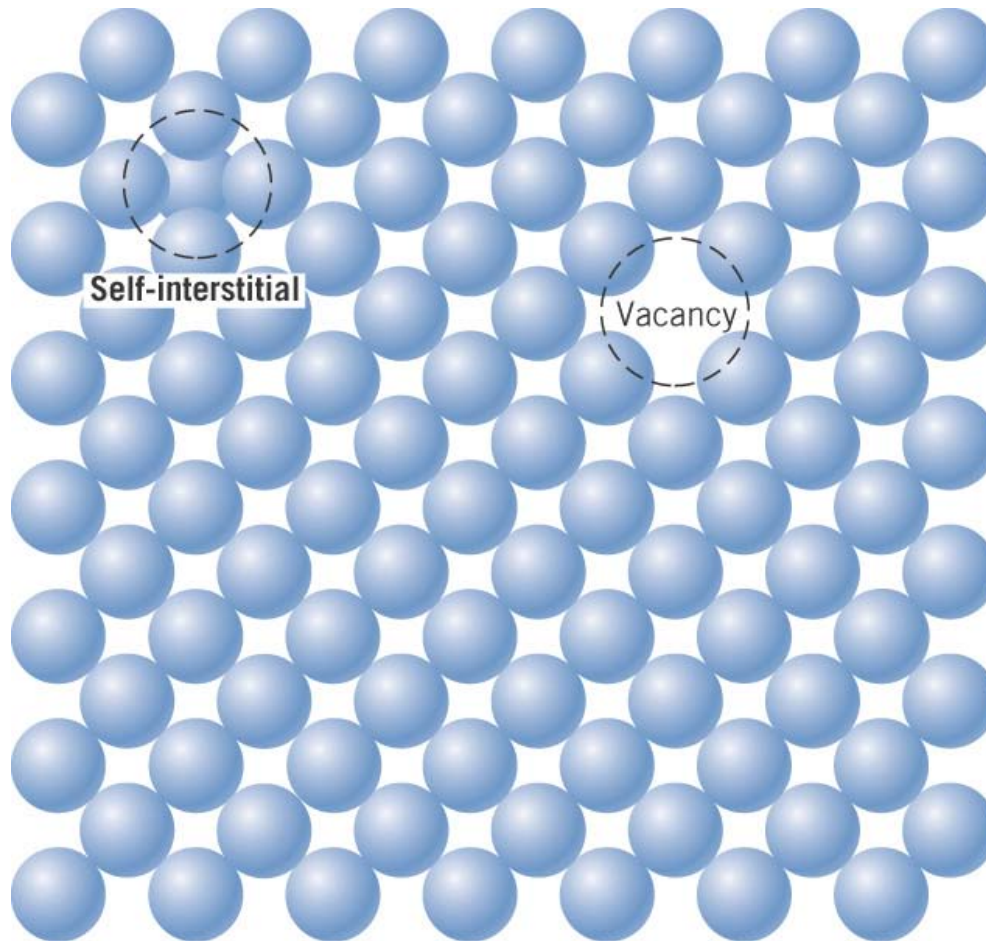


Fig. 5.1 공공(vacancy)과 자기침입(self-interstitial)에 대한 개략도.

- Number of vacancies at equilibrium (평형상태에서의 공공의 수), N_v :

$$\frac{N_v}{N} = \exp\left(\frac{-Q_v}{kT}\right)$$

No. of vacancies $\rightarrow N_v$
 No. of atomic sites $\rightarrow N$
 Vacancy formation E $\rightarrow Q_v$
 Boltzmann's constant $\rightarrow k$
 Temperature $\rightarrow T$
 (1.38 x 10⁻²³ J/atom-K) or
 (8.62 x 10⁻⁵ eV/atom-K)

→ N_v 는 T 증가에 따라 지수적으로 증가
 대부분의 금속: $N_v/N \approx 10^{-4}$ 정도

(Ex. 5.1) Cu의 N_v 계산

Point Defects in Ceramics

: 둘 이상의 ion으로 구성되므로 양이온 공공, 음이온 공공,
양이온 침입에 의한 결함 발생 (음이온 침입은 어려움)

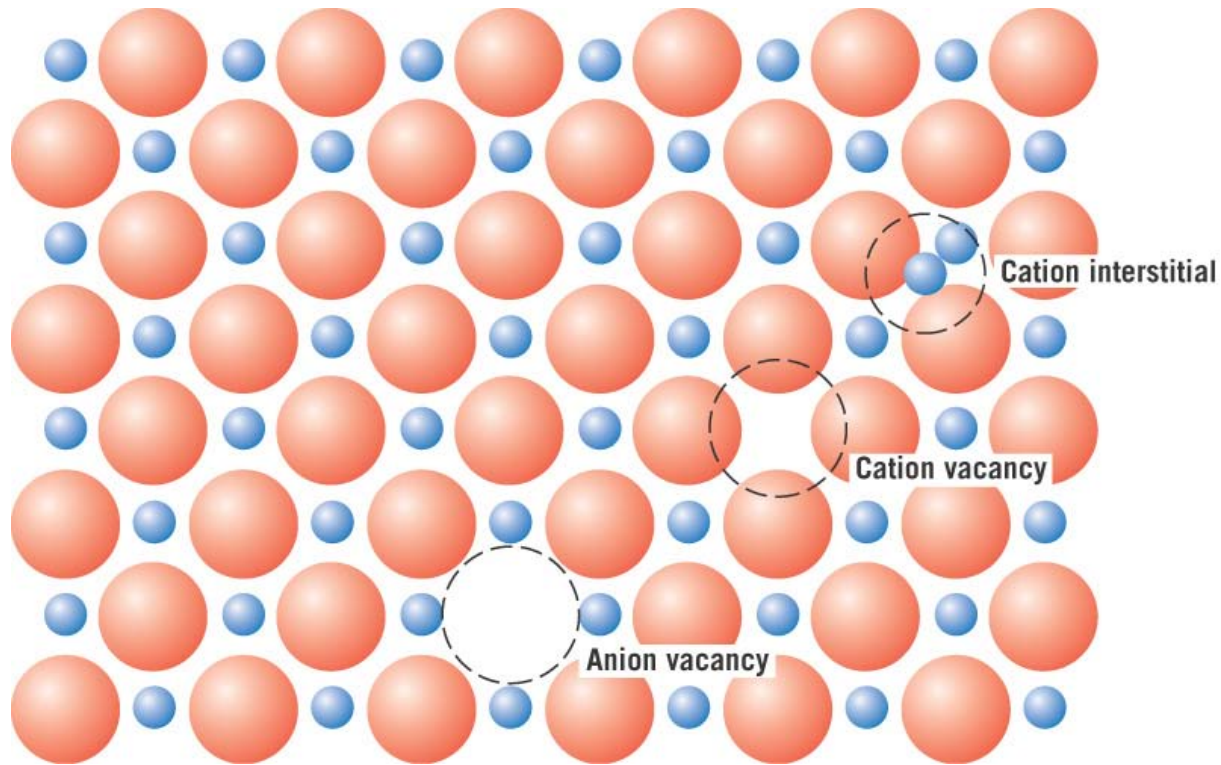


Fig. 5.2 양이온 공공, 음이온 공공과 양이온 침입에 대한 개략도.

- 전기적 중성(electroneutrality)을 만족시키기 위해 결함이 쌍으로 발생
 - Frenkel defect ~ a cation vacancy & cation interstitial pair
 - Schottky defect ~ a cation vacancy & anion vacancy pair

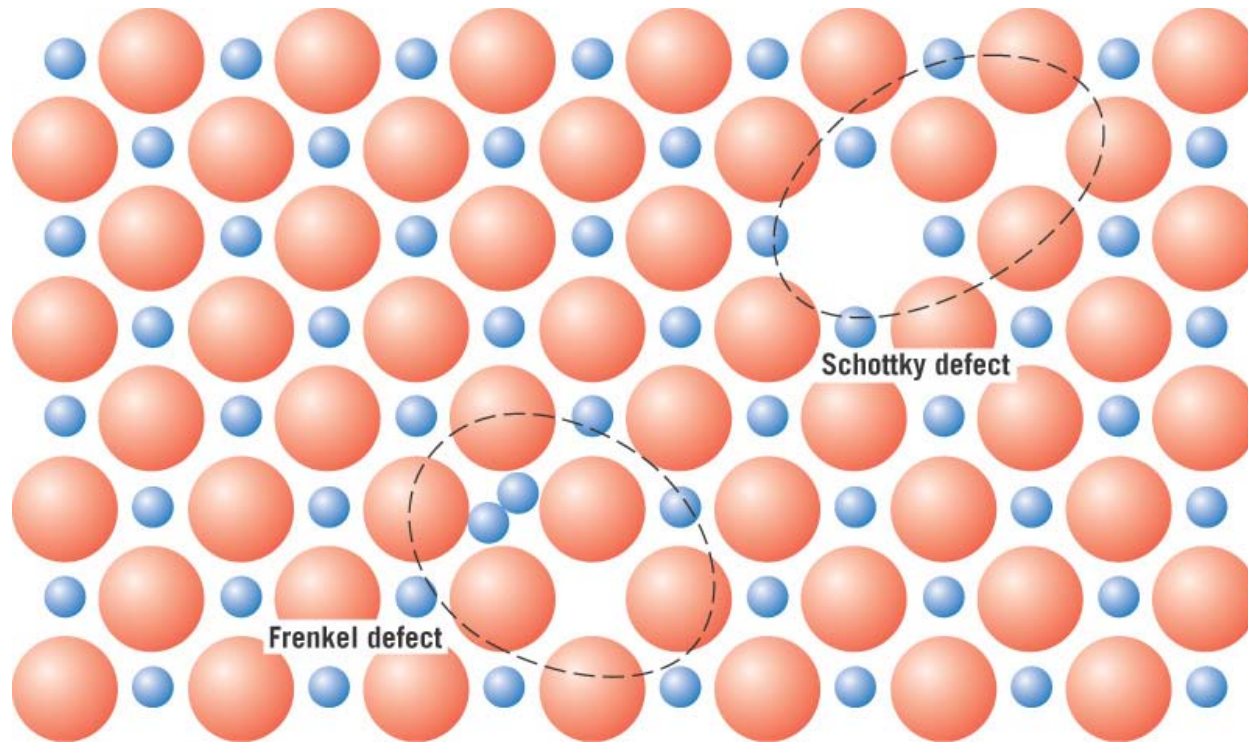


Fig. 5.3 Frenkel 결함과 Schottky 결함에 대한 개략도.

Impurities in Solids (고체에서의 불순물)

Impurities in metals

→ 순수 금속이라도 불순물 or 점 결함이 존재

Alloys (합금) ~ 특정한 물성 향상 위해 불순물 원자 첨가

예: 강도 증가, 부식 방지 등

ex.) Sterling silver (법정은: 은화 만드는 합금)

: 92.5% Ag & 7.5% Cu 합금 → 순은보다 강도 증가

Ag
solvent (용매)
or host atoms

Cu
solute (용질),
guest atoms, or impurity atoms

Solid solutions (고용체)

→ Solute atom이 host atom에 첨가될 때 host의 결정구조를 유지
(즉, 균질합금)

Substitutional (치환형)

Interstitial (침입형)

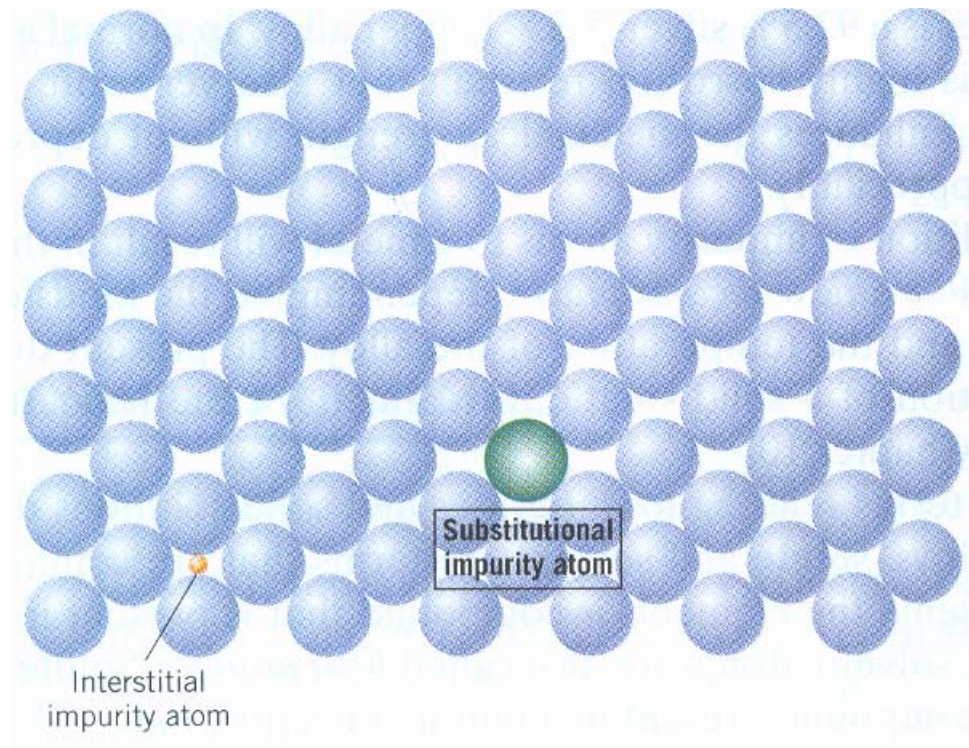


Fig. 5.5 치환형 및 침입형 불순물 원자의 2차원 개략도.

- 치환형 고용체:

- i) **Atomic size** ~ 원자 반지름 차이가 15% 이내
- ii) **Crystal structure** ~ 금속의 결정 구조가 동일
- iii) **Electronegativity** ~ 금속의 전기음성도가 비슷
- iv) **Valences** ~ 원자가가 높은 금속이 잘 용해됨

ex.) Cu & Ni (bronze, 청동): 모든 비율에서 고용체를 형성

- ← 원자 반지름 유사 (0.128 nm & 0.125 nm)
- ← 모두 FCC 결정 구조
- ← 전기음성도 (1.9 & 1.8)
- ← 원자가 (Cu +1 or +2, Ni +2)

- 침입형 고용체 :

- i) 불순물 원자는 host atom보다 훨씬 작아야 함
- ii) 불순물 원자의 최대 허용 농도는 10% 이하

ex.) C in Fe (steel, 강)

- ← C의 원자 반지름 0.071 nm < Fe의 원자 반지름 0.124 nm
- ← C의 최대 농도는 2%

Impurities in ceramics

→ 치환형, 침입형 고용체 모두 형성 가능

- 침입형의 경우

: 불순물 이온 반지름이 음이온보다 작아야 함

- 치환형의 경우

: 불순물과 주원자의 이온 크기와 전하가 비슷해야 많이 치환됨

ex.) 치환형 세라믹의 예: 소금의 경우 Ca^{2+} 와 O^{2-} 는 Na^+ 와 Cl^- 를 치환

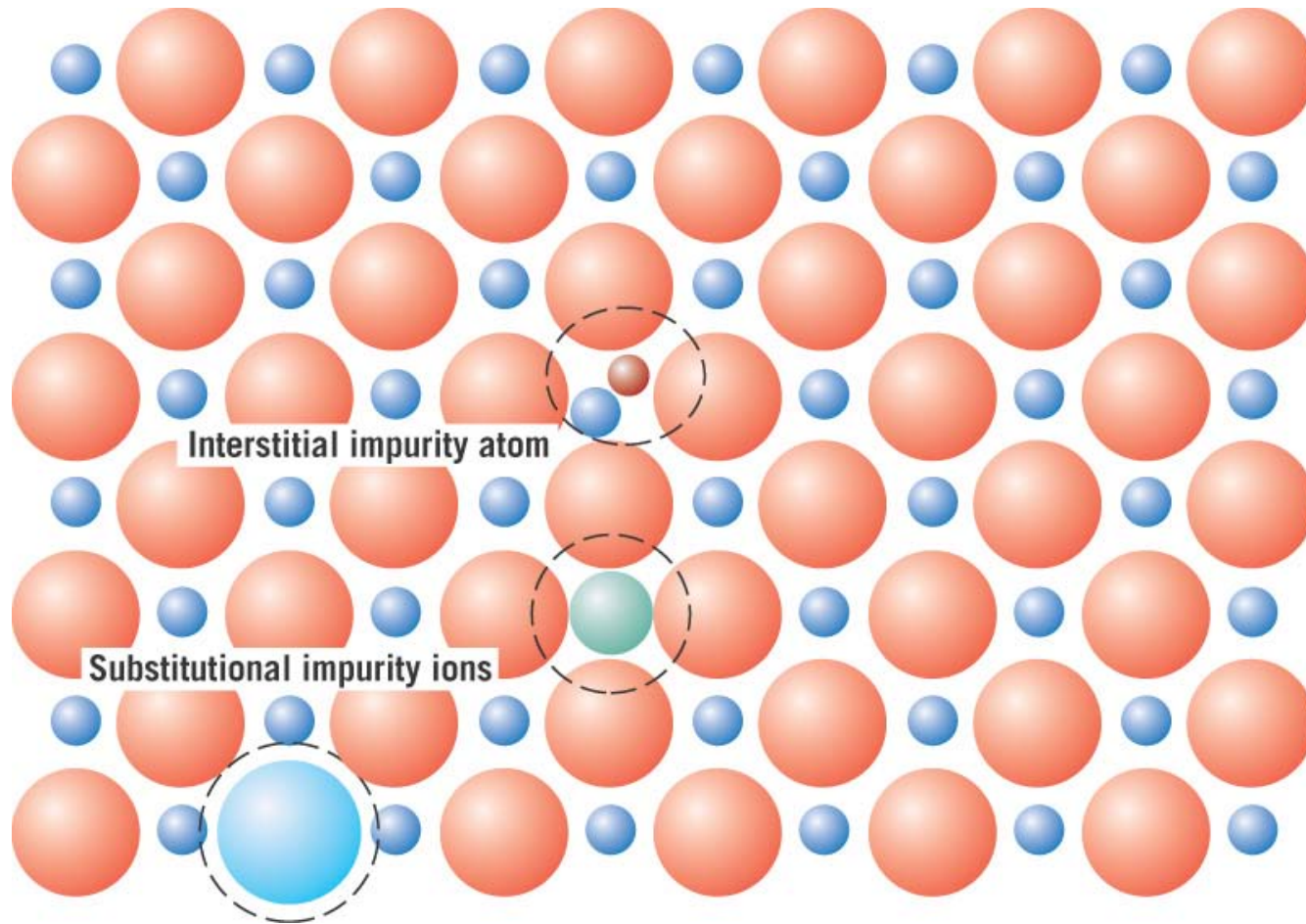


Fig. 5.6 이온 화합물의 침입형 불순물 원자, 음이온 치환형, 양이온 치환형 불순물 이온에 대한 개략도.

Defects in Polymers (고분자에서의 결함)

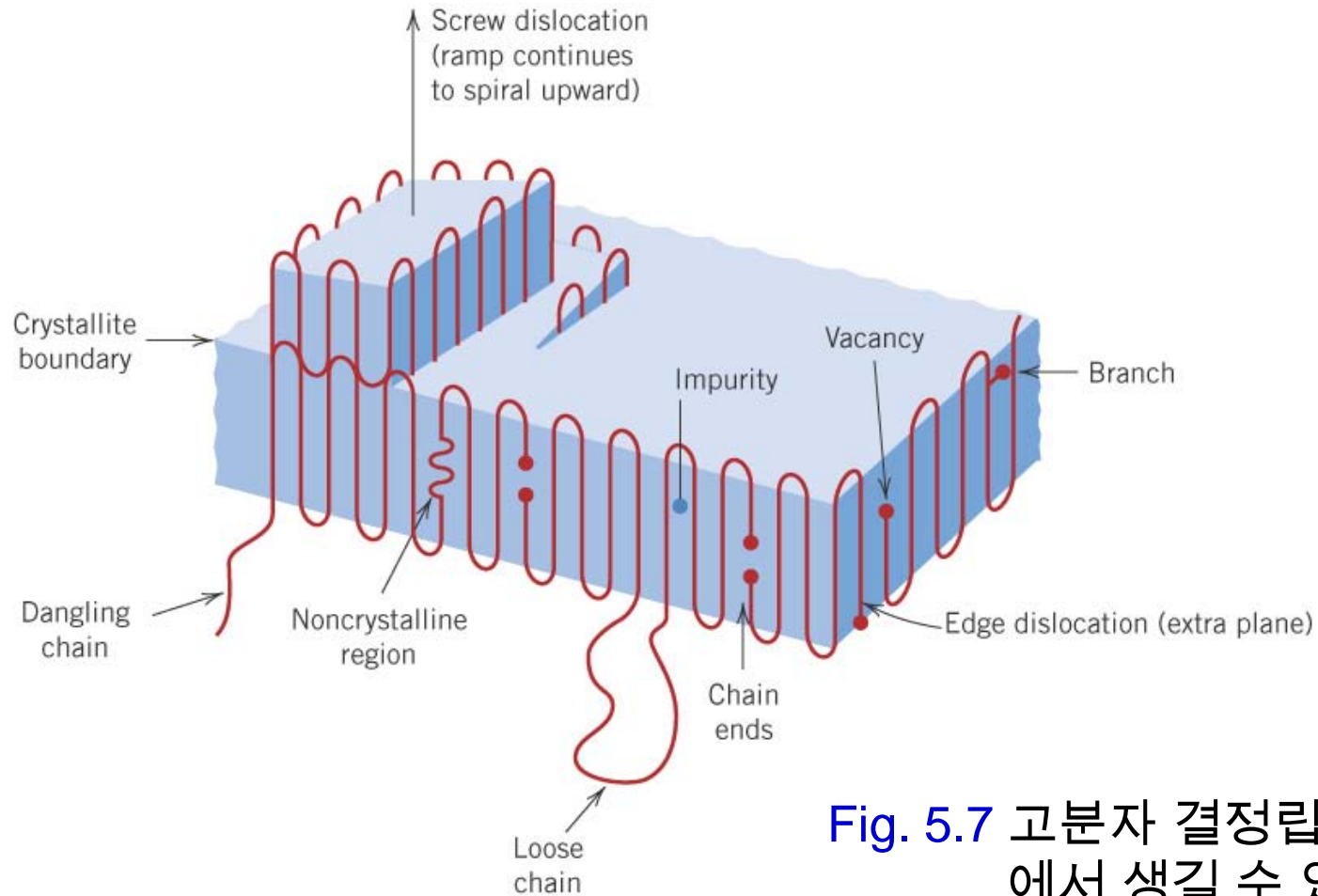


Fig. 5.7 고분자 결정립(crystallite)에서 생길 수 있는 결함.

Specification of Composition (조성 표기)

– weight percent :
(wt %)

$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$$

m_1 = mass of component 1

– atom percent :
(at %)

$$C'_1 = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100$$

n_{m1} = number of moles of component 1

Composition conversions (조성 변환)

wt % → at % 로의 조성 변환:

$$C_1' = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

$$C_2' = \frac{C_2 A_1}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

→ 유도과정 (Ex. 5.4)

$$\left\{ \begin{array}{l} A: \text{원자량} \\ C_1 + C_2 = 100 \\ C_1' + C_2' = 100 \end{array} \right.$$

at % → wt % 로의 조성 변환:

$$C_1 = \frac{C_1' A_1}{C_1' A_1 + C_2' A_2} \times 100$$

$$C_2 = \frac{C_2' A_2}{C_1' A_1 + C_2' A_2} \times 100$$

Ex. 5.5) wt % \rightarrow at % 로의 조성 변환

97 wt % Al & 3 wt % Cu로 이루어진 alloy의 at % ?

($A_{Cu} = 63.55$ g/mol, $A_{Al} = 26.98$ g/mol)

Solution

$$C_{Al}=97, C_{Cu}=3$$

$$\begin{aligned} \underline{C_{Al}'} &= \frac{C_{Al}A_{Cu}}{C_{Al}A_{Cu} + C_{Cu}A_{Al}} \times 100 \\ &= \frac{(97)(63.55 \text{ g/mol})}{(97)(63.55 \text{ g/mol}) + (3)(26.98 \text{ g/mol})} \times 100 \\ &= \underline{98.7 \text{ at \%}} \end{aligned}$$

$$C_{Al}' + C_{Cu}' = 100 \quad \therefore \underline{C_{Cu}' = 1.3 \text{ at \%}}$$

Dislocations – Linear Defects (전위 – 선 결함)

→ 일부 원자들의 배열이 맞지 않아 생긴 선(1차원적) 결함

- Edge dislocation (칼날 전위)

: 잉여 반평면의 가장자리가 결정 내에서 끝날 때 생기는 전위
반평면 주위의 원자 배치가 휘어져 있음 (\perp or \top 로 표시)
(Fig. 5.8)

- Screw dislocation (나선 전위)

: 결정에 shear stress (전단 응력)가 작용하여 생기는 전위
(Fig. 5.9)

- Mixed dislocation (혼합 전위)

: edge dislocation과 screw dislocation이 혼합된 형태의 전위
(Fig. 5.10)

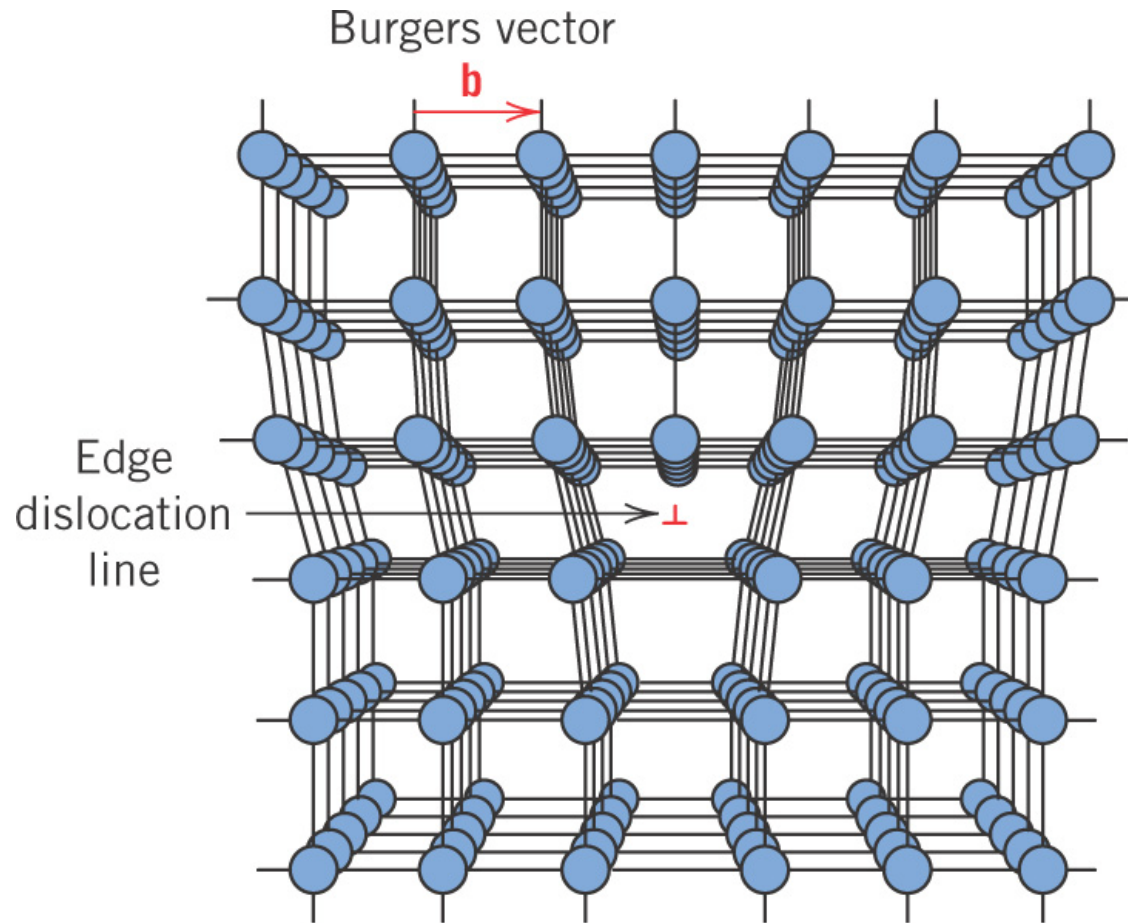
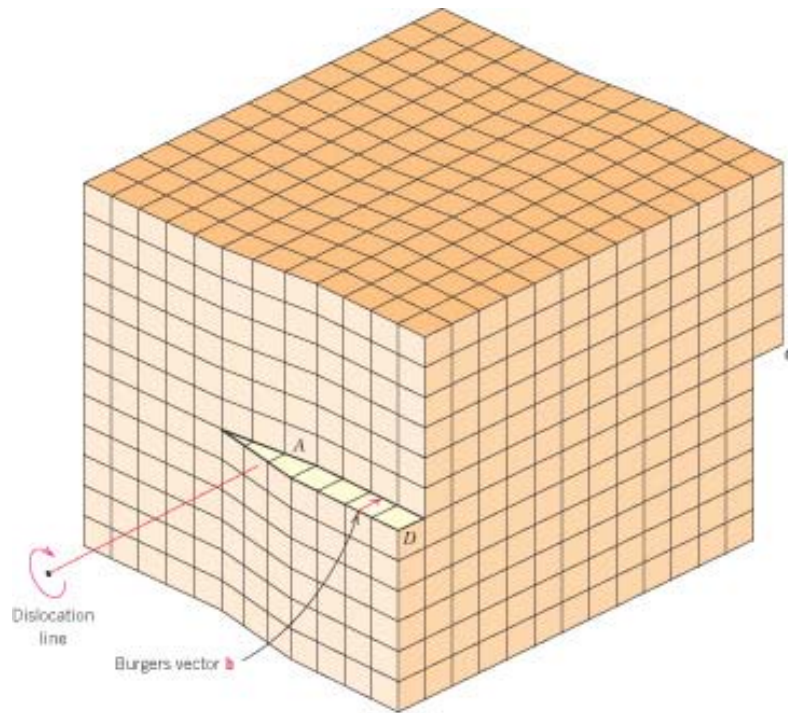
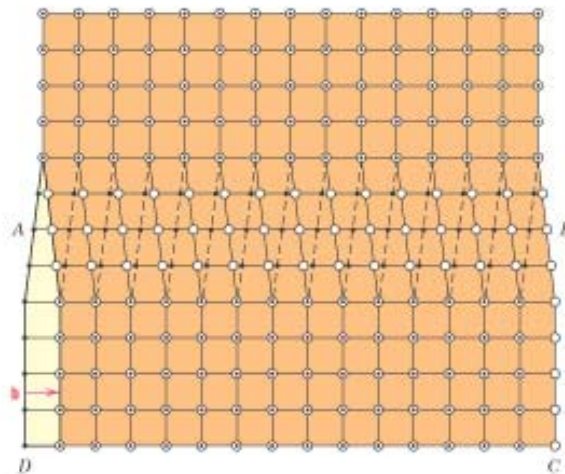


Fig. 5.8 Edge dislocation 주위에서의 원자 배치.



(a)



(b)

Fig. 5.9 (a) 결정 내의 screw dislocation, (b) 위에서 본 모양.

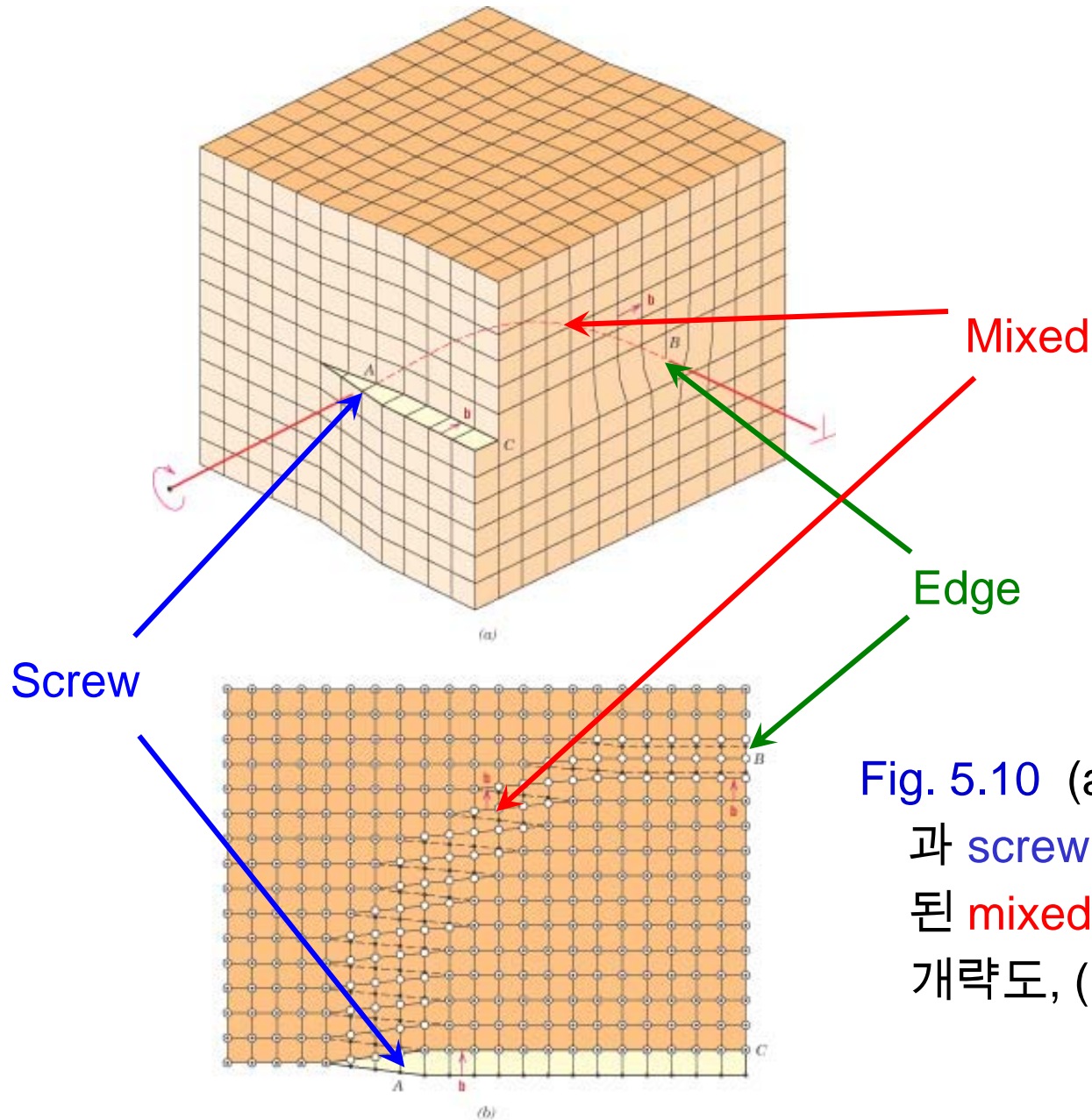


Fig. 5.10 (a) Edge dislocation
 과 screw dislocation이 혼합
 된 mixed dislocation 에 대한
 개략도, (b) 위에서 본 모양.

Interfacial Defects (계면 결함)

→ 결정 구조 or 결정 방향을 구분하는 2차원 결함

- **External surfaces** (외부 표면)

: 재료의 표면은 결정 구조가 깨진 계면 결함에 해당

표면 원자 ~ 주위 원자와 충분한 결합 X → ∴ 에너지 (E) ↑

∴ 표면 E를 낮추기 위해 표면적을 최소화 함

(→ 액체의 경우는 구형을 유지)

- **Grain boundaries** (결정립계)

: 다결정 재료의 결정립을 구분짓는 경계

계면 E가 높아 불순물 원자는 결정립계를 따라 많이 존재

(Fig. 5.12)

High-angle grain boundary는 small-angle g. b.보다 E ↑

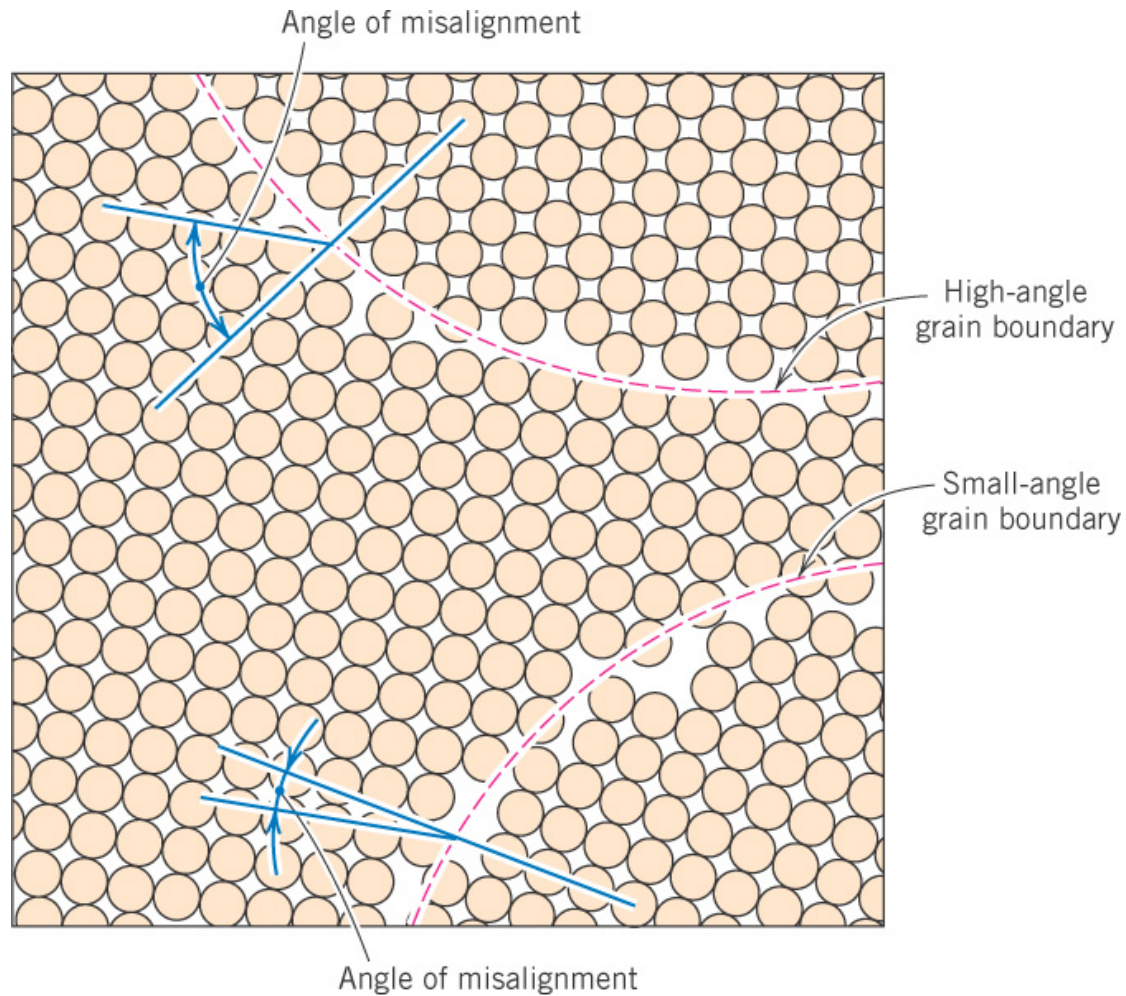


Fig. 5.12 결정립 내의 원자 배치 및 high-angle g. b.와 small-angle g. b.에 대한 개략도.



Fig. 5.17 결정립계를 보여주는 고순도의 다결정 lead ingot (납 덩이) 사진.

- **Phase boundaries** (상 경계)

: 다상계 재료에서 발견되는 서로 다른 상 사이의 경계
금속 합금의 경우 이러한 계면 결함은 강도 강화에 중요

- **Twin boundaries** (쌍정 경계)

: Lattice symmetry(격자 대칭)를 이루는 grain boundary의 일종
일반적인 결정립계보다는 계면 E가 낮아 상대적으로 안정함

- **Twin** (쌍정)

→ 결정립의 모양이 직선적이고 평행한 변으로 구성됨

Mechanical twins: 전단응력에 의한 원자의 이동에 의해 생성

Annealing twins: 소성변형 후의 열처리시 생성

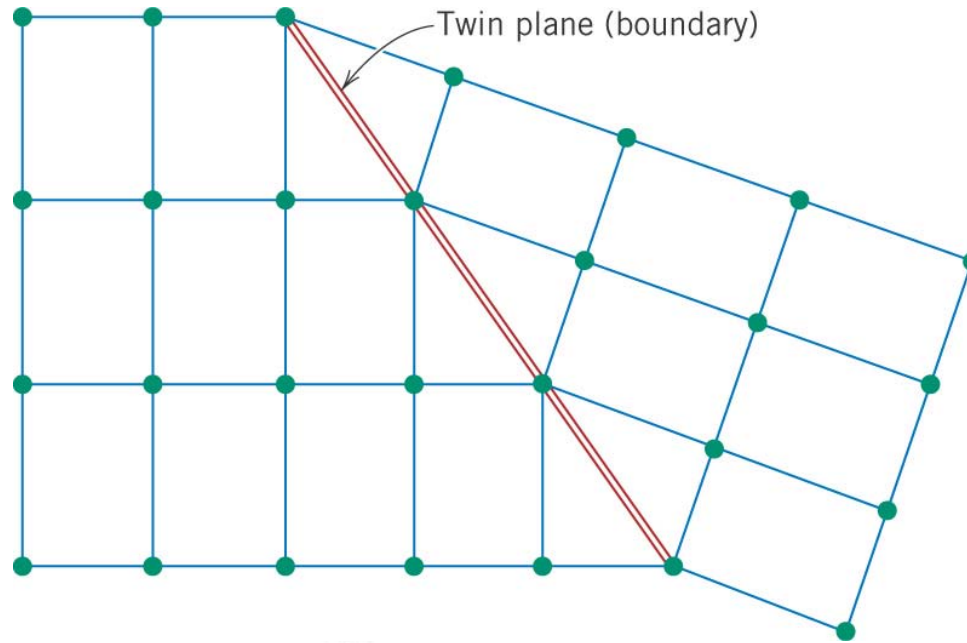


Fig. 5.14 Twin boundary
와 주변 원자의 배
치에 대한 개략도.



Fig. 5.18 (c) Twin boundaries를 보
여주는 다결정 brass (황동,
Cu-Zn alloy) 시편에 대한 현미
경 사진.

- **Miscellaneous interfacial defects** (그 밖의 계면 결함)

Stacking faults (적층 결함)

: 적층 순서에 결함

(예: FCC 금속에서 ABCABC... 조밀면 순서의 불연속)

Ferromagnetic domain walls (강자성 영역 벽)

: 자성 재료의 경우 자화 방향이 다른 영역을 분리하는 계면

Surfaces of chain-folded layers (사슬 접힘 층의 표면)

: 고분자 재료의 경우 인접한 결정영역 사이의 경계

Volume Defects (or Bulk Defects, 체적 결함)

- ~ Pores (기포)
- Cracks (균열)
- Foreign inclusions (외부 함유물)
- Other phases 등

앞서 언급한 결함보다 결함 크기가 큼

→ 이러한 체적 결함은 **processing** (가공)
or **fabrication** (제조) 단계에서 주로 발생함

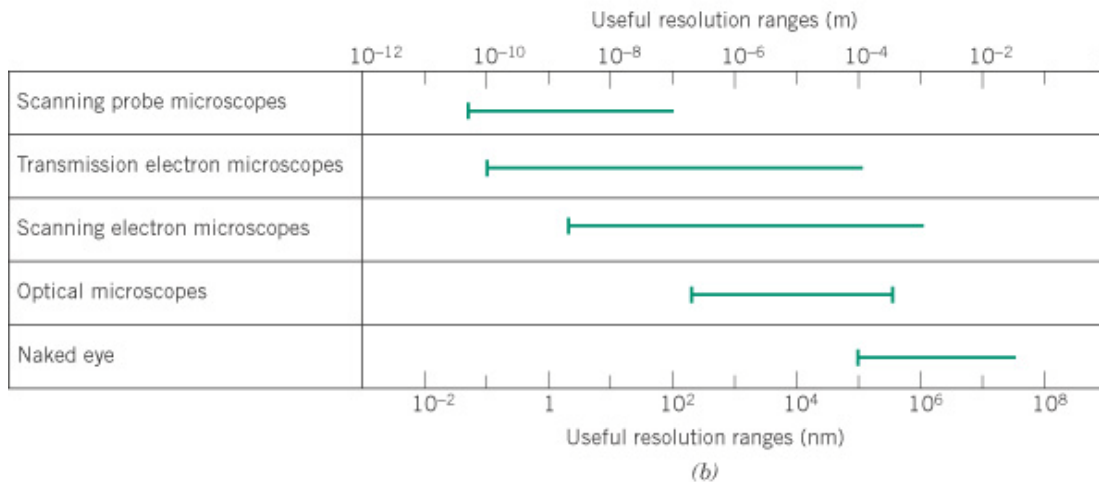
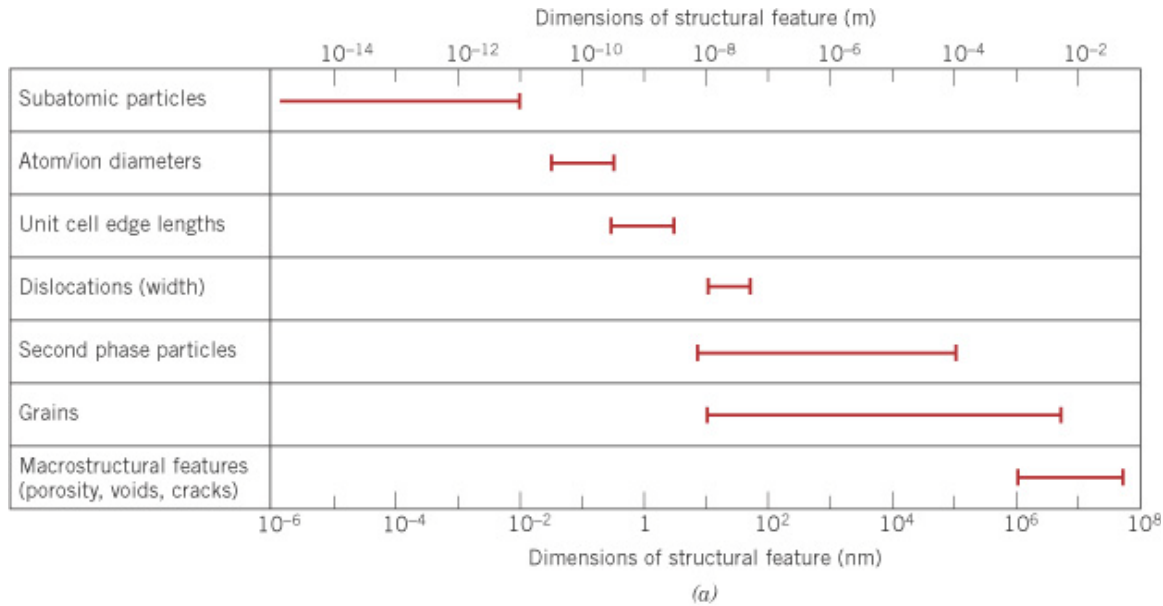


Fig. 5.20 (a) 재료의 구조적 특징에 따른 크기 범위, (b) 육안 및 4가지 종류의 현미경 측정법에 따른 해상도 범위.