

중성자 소각 산란법을 이용한 크롬전착층 내의 극미세 결함분석

김 만, 이종재, 박상언, 권식철, 송문섭*, 최 용*, 한영수**, 성백석**

경남 창원시 상남동 66, 한국기계연구소

*충남 아산시 탕정면 갈산리 100, 선문대학교 신소재생명화학공학부

**대전광역시 유성구 덕진동 150, 한국원자력연구소 HANARO

1. 서론

도금공정 중에는 수소이온의 환원반응 때문에 도금층의 표면에 균열(surface cracks)과 함께 도금층 내부에도 미세한 균열이 생성된다. 이와 같은 미세한 균열은 도금층의 물리 화학적 특성과 기계적 거동에 영향을 주기 때문에 균열의 크기와 분포를 제어할 필요가 있다. 일반적으로 도금층 표면과 내부에 존재하는 균열은 광학 현미경, 주사전자현미경을 활용하여 금상학적인 방법으로 관찰하고 있다.[1-3] 이와 같은 관찰 방법은 시편을 준비하는 과정이 비파괴적인 방법(non-destructive method)이 아니기 때문에 기계적 가공, 연마공정 중에 실제 균열의 크기보다 균열이 증가하기도하며 2 차 균열이 도입될 가능성이 매우 높다. 광학현미경과 주사 전자현미경의 특성상 비교적 미세한 크기의 균열 (micro-cracks)은 쉽게 관찰할 수 있으나 극미세 균열 (nano-size cracks)은 관찰하기가 어렵다. 또한, 극미세 균열을 관찰하기 위하여 투과전자현미경을 이용할 수도 있으나 크롬도금층의 특성상, 투과전자현미경의 시편을 jet-polishing 이나 ion-milling 공정으로 준비하기가 비교적 까다로우며 특히 시편 준비 방법이 비파괴적인 방법(non-destructive method)이 아니고 국부적인 구역만 관찰하는 문제점 때문에 도금공정 중에 생성된 미세균열을 관찰하기에는 어려움이 많다. 따라서 도금공정 중에 생성된 극미세 균열(nano-size cracks)을 비파괴 적으로 측정할 수 있는 방법이 모색될 필요가 있다. 현재까지 개발된 비파괴 검사방법 중에서, 소각 중성자 산란법(small angle neutron scattering, SANS)은 원자규모의 다원계 상을 분리하여 관찰할 수 있음이 알려지면서 원자력 분야에서 응용기구로 중요성이 증가되고 있다. 소각 중성자 산란법은 질량을 갖는 비전하의 입자인 중성자의 고유특성과 소각 산란의 장점을 활용한 분석방법이므로 복합재료, 합금, 석출물, 다공질 구조물과 소재의 구조해석을 위하여 많은 적용이 시도되고 있다.[4, 5] 따라서 본 연구의 목적은 소각 중성자 산란법을 활용하여 도금조건에 따른 크롬도금층 내의 극미세 크기의 결함의 크기와 분포를 정량적으로 측정하고자 하는데 있다. 이를 통하여 도금층과 박막 소재내부의 극미세 균열의 분석방법을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법 및 결과

전착은 120x120x200 mm 크기의 도금용기에서 티타늄 전극을 사용하여 20x100x2 mm 의 AISI 1002 강판 위에 정전류 공급기(HBS Co, MUP-100)로써 수행되었다. 3 가 크롬의 전착 조건은 염화물계 도금욕에서 25℃, pH =2.0±0.1, 40 mA/dm², 4-5 V 이었다.

Table 1. Chemical composition of trivalent chromium bath[M]

CrCl ₃	HCOOH	NH ₄ Cl	KCl	H ₃ BO ₃	NH ₄ Br	KOH
0.5	1.0	1.0	1.0	0.65	0.1	0.1

도금층의 미세조직은 광학현미경(Nikon-700), 주사전자현미경(scanning electron microscope, Jeol 35 C), 투과전자

현미경(transmission electron microscope, Jeol 2120)을 사용하여 관찰하였다. 투과전자현미경용 시편은 박판의 크롬도금층을 이온밀링하여 준비하였다. 도금층 내의 극미세 균열의 관찰은 고분해능 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, Jeol JSM 6700F)을 사용하여 수행하였다. 도금층 내의 극미세 균열의 크기와 분포는 한국원자력연구소의 HANARO 내의 소각 중성자 산란 장치(small angle neutron scattering)를 이용하여 측정하였다. 0.43-0.85 nm 파장을 갖는 중성자선과 2 차원 위치 민감기 검출기(two-dimensional position sensitive detector)를 이용하여 측정하고 분석용 S/W 는 ILL(Institut Laue Langevin)의 프로그램을 사용하여 분석하였다.

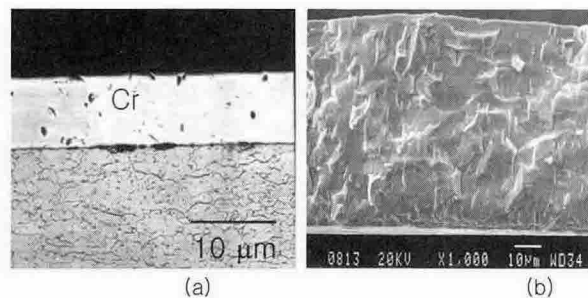


Fig. 1. Typical photographs of trivalent chrome layer observed by (a) optical microscopy and (b) scanning electron microscopy

Fig. 1 은 금속현미경과 주사전자현미경으로 관찰한 전형적인 탄화크롬의 단면이다. Fig. 1 에서와 같이 크롬도금층의 단면에는 비교적 큰 표면균열과 내부균열이 관찰되고 있다. 이 결과는 앞선 연구결과와 일치한다.[5] 그러나 Fig. 1 에서와 같은 균열은 실제로 도금공정 중에 도입된 균열 보다는 시료 준비 중에 기계적 연마과정을 통하여 변형되기 때문에 보다 크게 관찰되고 있으며 2 차균열이 도입되어 있다.

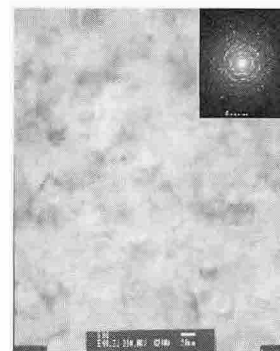


Fig. 2. TEM image and SAD pattern of trivalent chromium layer

Fig. 2 는 투과전자현미경으로 관찰한 크롬도금층의 명시 영상(bright field image)과 극부회절도형(selected diffraction pattern)이다. Fig. 2 에서와 같이 회절도형은 링(ring) 모양

으로서 시료가 전형적인 미세입자(fine particle)로 구성되어 있음을 보여주고 있다. 투과전자현미경 분석으로써 크롬의 입도는 약 30-100 nm 크기로 작게 예상되었으며 미세균열 관찰은 매우 힘들었다.

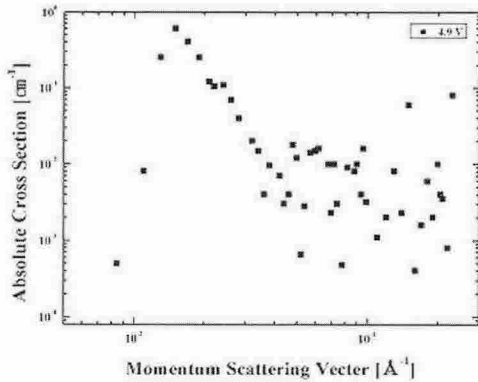


Fig. 3. Distribution of nano-size defects in trivalent chromium layer

Fig. 3은 40 mA/dm²의 전류밀도에서 전착된 크롬도금층에 존재하는 균열의 크기와 분포도를 소각 중성자 산란법으로 측정된 결과이다. Fig. 3에서 절대 단면적 (absolute cross section)과 운동량 전이 산란 벡터(momentum transfer scattering vector)는 각각 결함량과 결함크기와 비례한다. 전착된 크롬 도금층 내의 결함의 크기(d)와 운동량 전이 벡터(Q)와의 관계는 $d=2\pi/Q$ 로 보고 되어 있다.[6] Fig. 3에서와 같이 3가 크롬도금층 내의 극미세 균열은 약 40 nm 크기로 주로 분포 하고 있으며 일정한 전류밀도에서 도금전압이 증가할수록 40 nm 크기의 극미세 균열의 갯수는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 정전류 상태에서 전압이 증가함에 따라서 균열의 크기와 양이 증가하는 경향을 이해하는 것은 크롬도금층의 미세조직을 제어하기 위하여 매우 중요하다. 일반적으로 도금공정 중에 미세조직의 형성은 핵생성과 성장거동에 의하여 설명되고 있다.[7] 전착중에 이와 같은 과정은 크게 전하 이동과정(charge transfer reaction), 원자의 흡착(adatom formation), 표면확산(surface diffusion) 및 성장(growth)으로 분류된다. 도금공정 중에 전압과 전류밀도는 이온의 환원력(ionic reduction potential)과 이온의 밀도(ionic density)와 관련있다. 수용액 중에서 크롬의 양이온 보다는 수소이온의 이동도(ionic mobility)가 크므로 수소기체의 발생(hydrogen evolution)이 도금이 진행되는 기지(substrate) 표면에서 금속이온이 환원되는 동안 경쟁적으로 진행된다. 이때 수소기체의 방출은 도금층 표면에서 원자의 흡착(adatom formation)과 성장(growth)에 상호 영향을 경쟁적으로 미치므로 도금층 내부에는 극미세 균열(nano-size crack)이 잔류하게 된다.[8] 따라서 Fig. 3의 일정 전류밀도 상태에서 전압이 상승하면 성장속도가 증가하게 되어 결정립이 크고 내부의 균열량과 크기가 증가함을 예상할 수 있다. 동시에 일정 전류상태에서 전압이 낮아지거나 펄스전압이 공급되면 표면의 분극현상이 영향을 받게 되어 수소기체 방출이 용이하게 되고 궁극적으로 균열이 관찰되지 않는 크롬(crack free chrome)이 형성되게 된다.

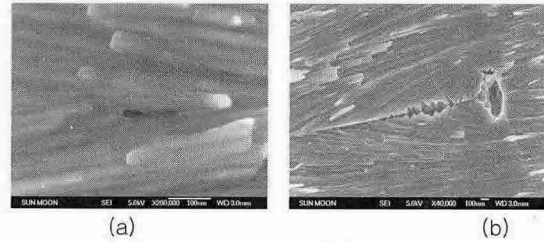


Fig. 4. Typical image of (a) inner cracks and (b) nano-size defect in trivalent chromium layer observed by field emission scanning electron microscopy

Fig. 4는 고분해능 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰한 크롬도금층의 단면이다. Fig. 4에서와 같이 크롬도금층에는 결정 내부에 자체 균열을 갖고 있다. 비록, Fig. 4는 극미세 균열의 단면만을 보여 주지만 관찰된 균열의 크기는 약 40 nm 내외로 예측되므로 이는 소각 중성자 산란법에 의하여 측정된 값과 유사하다. 따라서, 소각 중성자 산란시험으로 얻은 40 mA/dm²의 일정 전류밀도, 4.6-4.9 V 범위의 전압구역에서 측정된 극미세 균열의 크기는 약 40 nm 범위이며 전압이 높아질수록 40nm 크기의 균열의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

3. 결론

환경 친화성 3가 크롬도금층 내부의 극미세 균열(nano-size crack)의 크기와 분포를 정량적으로 측정하기 위하여 소각 중성자 산란법을 적용하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금속현미경, 주사전자현미경 및 투과전자현미경을 이용한 극미세 균열의 측정방법은 비파괴 방법이 아닌 시료준비 방법으로서 극미세 균열의 실제크기와 분포를 측정하는데 어려움이 있다.
2. 소각 중성자 산란법을 이용하여 25°C, 40 mA/dm², 4.9 V의 도금조건에서 제조된 3가 크롬도금층 내의 극미세 균열은 주로 40 nm 크기를 갖고 있으며, 전압이 증가할수록 균열량이 증가하는 것이 관찰 되었다. 이 결과는 고분해능 주사전자 현미경으로 관찰된 균열의 크기와 유사 하였다.
3. 본 연구를 통하여 소각 중성자 산란법(small angle neutron scattering)은 도금층 내의 극미세 균열(nano-cracks)의 크기와 분포를 관찰하는데 유용한 장비로 입증되었다.

참고문헌

[1] J. H. Swisher, *Surface Modification Technologies VI*, The Minerals, Metals and Materials Society, 1993.
 [2] Y. Choi, *Journal of Materials Science*, Vol. 32, p. 1581, 1997.
 [3] P. Benaben, *Plating and Surface Fishing*, Vol. 76, p. 60, 1989.
 [4] R. J. Roe, *Methods of X-Ray and Neutron Scattering from Matter*, Oxford University Press, Oxford, 1984.
 [5] D. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 2nd ed., Freeman Publishers, NY, 1986
 [6] M. Takaya, M. Matsunaga and T. Otaka, *Plating and Surface Fishing*, Vol. 74, p. 90, 1987.
 [7] K. S. Wilson, *Plating*, Vol. 59, p. 226, 1972.
 [8] Y. Zhang and G. C. Stangle, *Journal of Materials Rev.*, Vol. 10, p. 962, 1995.