



<애설논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 49, No. 2, 2016.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.2.111>

소각중성자 산란법을 이용한 도금층의 극미세 균열 형상의 비파괴적 분석

최용^{a,*}, 신은주^b, 한영수^b, 성백석^b

^a단국대학교 신소재공학과

^b한국원자력연구원 하나로팀

Non-destructive Analysis of Nano-sized Crack Morphology of Electro-deposit by Using Small Angle Neutron Scattering

Yong Choi^{a,*}, Eun Joo Shin^b, Young Soo Hahn^b, Baik SeoK Seung^b

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Dankook University, Dandae-Ro 119, Donganm-Gu, Cheonan, Chungnam 31116, Korea

^bHANARO, Korea Atomic Energy Research Institute, Daedukdae-Ro 111, Yuseung-Gu, Daejeon 34057, Korea

(Received March 18, 2016 ; revised April 28, 2016 ; accepted April 29, 2016)

Abstract

A method to quantitatively analyze the defects formed by the hydrogen evolution during electroplating was suggested based on the theoretical approach of the small angle neutron scattering technique. In case of trivalent chrome layers, an isolated defect size due to the hydrogen evolution was about 40 nm. Direct and pulse plating conditions gave the average defect size of about 4.9 and 4.5 μm with rod or calabash shape, respectively. Current density change of the pulse plating from 1.5 A/dm^2 to 2.0 A/dm^2 enlarged the average defect size from 3.3 to 7.8 μm . The defect morphology like rod or calabash was originated by inter-connecting the isolated defects. Small angle neutron scattering was useful to quantitatively evaluate defect morphology of the deposit.

Keywords : Electroplating, Trivalent chrome, Small angle neutron scattering, Defects, Non-destructive analysis method

1. 이론적 배경

1.1. 도금층의 성장 및 수소기체의 방출 기구

도금층의 미세조직은 도금층의 성능을 결정하기 때문에 도금 변수를 제어하여 공학적으로 원하는 조직을 갖도록 하여야 한다[1]. 금상학적으로 도금층의 미세조직은 핵생성 및 성장 기구에 의하여 진행된다. 이들은 크게 (1) 이온 이동(ionic migration) (2) 환원

(reduction) (3) 표면 확산(surface diffusion) (4) 성장(growth) (5) 수소 기체 방출(hydrogen evolution)의 5단계의 단위 반응으로 분류할 수 있다[2-4].

수용액을 사용하는 도금 공정 중에서 금속 이온의 환원 전위보다 수소 이온의 환원 전위가 낮으면, 수소이온은 우선 전극 표면에서 수소원자로 환원되고 금속 도금층의 격자 내부에 흡착되어 열역학적으로 안정한 수소분자로 결합하여 기체상이 된다. 임계량이 모이면 중력의 효과로 방출하고자 이동한다. 이 때, 환원되는 금속은 도금액의 종류에 따라서 단일 금속 이온이거나 혹은 금속이온을 포함한 복잡한 분자형태의 착염(ligand)으로 전극표면에 이

*Corresponding Author: Yong Choi

Materials Science and Engineering, Dankook University
Tel: +82-41-550-3537 ; Fax: +82-41-559-7866
E-mail: yochoi@dankook.ac.kr

동하여 환원되므로, 금속 표면에는 나노 크기의 금속 클러스터(cluster)형태로 핵생성이 된다. 금속 도금층은 전극 전위, 교환전류 밀도와 같은 전기화학적 변수와 표면 확산 속도를 제어하는 변수의 상호 관계에 의하여 수평성장(lateral growth rate)과 수직성장(vertical growth rate)이 결정된다. 일반적으로 수평성장은 단층성장모델(mono-layer growth model)에 의하여 구체적으로 설명되고 있으며 수직성장은 일방향성장(uni-directional growth model)에 의하여 설명되고 있다. 도금층이 수평 성장하면 수소 기체 방출에 대한 저항이 적고 표면 확산 현상으로 극미세 균열이 발생하기 어렵다. 그러나 도금층이 수직 성장을 주도하는 경우에는 전극방향으로의 배향하는 주상성 결정(columnar grain)이 성장하므로 방출된 수소 기체가 미세조직에 영향을 주게 된다. 예로, 성장 속도가 매우 빠른 비정상 성장(abnormal growth) 조건에서는 수소 기체가 중력을 이기고 표면 탈착하기 위한 임계 크기로 성장하는 시간 보다 결정립의 성장이 빠르게 되어 주상성 결정립 내부와 결정립계에 극미세 결함을 만들게 된다. 그림 1은 25°C, 0.4 A/cm², 9V, 황화물 용액에서 3가 크롬이 도금될 때 전극표면에서 탈착하는 수소 기체를 초고속 카메라로 관찰한 결과이다. 관찰 결과를 근거로 이상기체방정식을 적용하면 수소분자가 약 17개 정도 모이면 전극 표면에서 탈착하게 된다[2]. 또한 수 초단위의 수소 기체의 전극표면에서의 탈착 시간은 도금층 내부에 수소의 포집에 의한 극미세결함을 유도할 수 있는 충분한 시간이 될 수 있다.

1.2. 도금층의 미세 균열 관찰 방법

도금층 내부의 미세 균열은 도금 공정의 특성상 음극에서의 금속 이온의 환원 작용과 함께 수소 이온의 환원 작용이 진행될 수 있기 때문에 전극 표면에서 방출과 탈착이 충분히 진행하지 못하면 도금층 내부에 미세한 균열이 필연적으로 도입된다. 이와 같이 생성된 미세 균열은 도금층의 기계적 특성에 영향을 주기 때문에 균열의 미세 크기와 분포의 조절이 매우 중요하다[5].

기존의 미세 균열을 평가하는 방법은 그림 2와 같이 광학현미경이나 주사전자현미경을 사용한 금상학적 평가방법이다[6, 7]. 이와 같은 현미경을 이용하여 관찰하는 방법의 시료준비 과정은 도금층을 절단하고 연마하기 때문에 2차 균열이 도입되거나 균열의 크기가 확대되는 문제점이 있어서 상대적인 균열의 분포를 파악할 수 있다 하여도 균열의 실질적인 크기를 정량적으로 평가하는 것은 어려움이

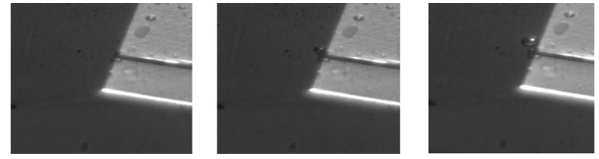


Fig. 1. Photos of hydrogen gas evolution with time at the tip of platinum electrode during trivalent chromium plating in a modified sulfate solution at 25°C, 0.4 A/cm², 9V : (left-right) 0, 14.70, 20.02 sec.

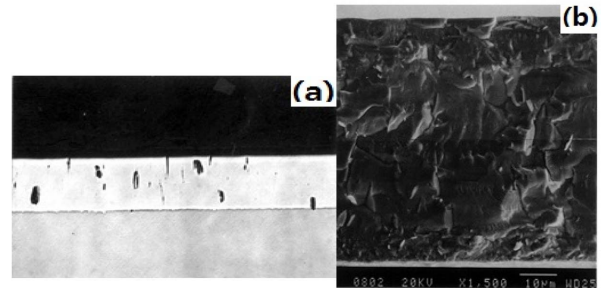


Fig. 2. Cross sectional view of the microstructure of the hexavalent chrome layers electroplated in a modified Sargent bath at 0.4 A/cm², 9V, 20 minutes observed by : (a) optical microscopy (b) scanning electron microscopy.

있다. 특히 확대되는 배율을 고려할 때 나노크기의 극미세 균열을 정량적으로 평가하는데 어려움이 있기 때문에 도금층의 미세 균열을 측정하기 위한 비파괴적인 방법이 도입되어야 한다.

비파괴적으로 금속조직을 평가하는 방법으로는 초음파, X-선, 전자선, 중성자선을 이용한 방법이 있다. 이중 도금층의 두께를 충분히 침투할 수 있는 것은 중성자선을 이용하는 방법이다[8-10]. 중성자는 전하를 갖지 않은 파동 운동을 하는 질량이 있는 입자로서 원자핵과 산란이 일어나며 외각 전자의 스핀에 반응하고, 탄소, 산소, 질소와 같은 가벼운 원소와의 산란계수가 크기 때문에 비화학양론비, 자성체, 생체 소재의 매우 정확한 분석이 가능하다. 중성자선을 이용한 다양한 기술 중에서 나노 크기의 구조를 평가하기 위한 방법으로 소각중성자 산란법이 있다. 소각중성자 산란법은 이중 소재의 분석이 가능하다고 알려져 있기 때문에 2차원적인 도금층과 박막의 구조를 분석할 수 있다. 따라서 소각중성자 산란법을 이용하면 도금층내의 극미세 균열의 크기와 분포를 비교적 넓은면적에 대하여 정량적으로 평가할 수 있다[10, 11].

1.3. 소각 산란 방법과 소각중성자 산란

소각산란(small angle scattering, SAS)은 광선, X-선, 중성자선과 같은 전자기파를 사용한 분석 방법

으로서 시료에 의한 탄성 산란 현상을 분석하여 산란체의 크기, 분포, 배향을 해석한다. 소각산란의 입사광의 선정은 파장의 특성과 분석하는 시료에 따라서 결정되며 소각광산란(SALS), 소각X-선산란(SAXS)와 소각중성자산란(SANS)법으로 분류된다. 소각광산란은 불투명한 시료에, 소각 X-선 산란은 두꺼운 시료에 적용하는데 한계가 있다.

한편 중성자선은 파장이 약 2-10 nm로써 광선(400 - 700 nm)보다 짧아서 1 - 1000 nm 크기의 작은 구조체를 분석할 수 있다. 중성자에 의한 산란은 입자의 파동 현상이므로 Plank식에 운동량 법칙을 적용할 수 있다. 또한 광선과 X-선은 핵 주위의 전자에 의하여 산란되지만 중성자는 핵과 반응하여 산란된다. 실제 핵의 물리적 크기가 중성자선의 파장보다 약 $10^4 - 10^6$ 로 작다고 하여도 핵에 의하여 산란하기 때문에 산란각도가 증가하여도 핵의 산란은 일정하게 유지되어 Bragg 법칙에 의한 정방향과 역방향으로 원추모양의 산란도를 형성하게 된다 [12-15].

소각중성자 산란 시험을 통하여 구한 중성자 산란도는 운동량 이동도(momentum transfer factor, Q)와 산란강도(scattering intensity)로 표현된다. 산란도를 활용하여 소재 내부 산란체의 구조를 해석하기 위한 모델 연구는 물리학 분야에서 수행되었다. 소각 산란도를 이해하기 위한 기본 관계식을 요약하면 다음과 같다[13]. 중성자(neutron)는 핵과 반응하는 핵산란(nuclear scattering)과 쌍을 이루지 않은 전자(unpaired electron)에 의한 자기산란(magnetic scattering)이 진행되어 산란체의 원자 배열에 대한 정보와 자성 구조에 대한 정보를 준다.

파동 운동을 하는 중성자가 시료에 입사하여 핵과 탄성 산란을 하게 되면 입사선의 파형(ψ_i)과 산란선의 파형(ψ_s)은 입사선의 벡터(\vec{k}_i)와 산란성의 벡터(\vec{k}_s)를 이용하여 복소수 형태($e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$)로 단순하게 표시된다. 입사선의 벡터와 산란선의 벡터의 차이를 산란벡터($\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$)라고 한다. 산란이 다수의 핵에서 진행되기 때문에 산란된 전체 파형은 하나의 핵과 반응한 산란파형의 합산식으로 표시된다. 여기서 산란된 중성자를 측정하는 검출기는 시료에 대하여 특정 좌표(r, q, z)에 놓여 있으므로 전체 산란된 중성자 중에서 일부만 측정하게 된다. 이와 같은 물리적 현상은 단계적으로 다음과 같은 수식으로 표현된다[12-15].

핵으로부터 거리(r) 만큼 벗어난 곳에 입사된 중성자의 파동운동에너지(V(r))는 물리적으로 약 10 - 15 m 범위의 구역에서 크게 변화된다. 핵으로부터 거리 (z)인 곳에 입사된 중성자의 파동 운동 현상

은 파동방정식으로 식 (1)과 같이 복소수 형태로 표시할 수 있다.

$$\psi = e^{ikz} \tag{1}$$

여기서 $k = 2\pi/\lambda$ 이다.

산란된 중성자가 산란체로부터 구형으로 발산하면 파동방정식은 식 (2)와 같다.

$$\psi_s = -\frac{b}{r} e^{ikr} \tag{2}$$

여기서 b는 핵산란거리(nuclear scattering length)이며 핵과 중성자선과의 반응하고 있는 거리를 나타낸다. 물리적으로 핵산란거리(b)의 값은 수소 원자(H)의 경우 $-3.74 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ 이다. 고체 결정(solid crystal)에서는 핵이 주기적으로 배열되어 있기 때문에 결정의 중성자 산란의 파동방정식은 산란파형을 합산하여 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\psi_s = -\sum_i \left(\frac{b_i}{r}\right) e^{ikr} \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \tag{3}$$

소각산란시험에서 산란 후 강도(I)는 입사선의 파장(λ), 초기 강도 (I_0)에 의존한다. 입사선이 시료의 일정 단면적(A)에 대하여 입사 후 일정 부피(V)만큼 이동한다면 입사선의 강도는 소재 내부에 일부 흡수되고 일부는 시료를 통과한다. 시료를 통과한 산란선의 량(sample transmission, T)은 검출 효율이 (η)인 검출기에 검출될 것이다. 3차원공간에서 산란 각도(θ, ψ) 방향으로 탄성 산란된 중성자 중에서 크기가 ($\delta\Omega$)인 단면으로 산란된 중성자만을 검출기(detector)가 측정하게 되므로 산란후 검출된 강도는 식 (4)로 표현된다[12-15].

$$I(\lambda, \theta) = I_0(\lambda) \cdot \Delta\Omega \cdot \eta(\lambda) \cdot T \cdot V \cdot \frac{\delta\sigma}{\delta\Omega} \cdot Q \tag{4}$$

여기서 $\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega} \cdot Q$ 는 미시적 미분단면적(microscopic differential cross section)이다. 미분단면적은 거리(L)에 있는 검출기의 미분단면적($\delta x \times \delta y / L = \delta\Omega$)에 대하여 검출기가 단위시간당 측정한 산란된 중성자 총량의 변화($\delta\sigma$)와 관계있고, Q는 산란벡터계수(modulus of scattering vector) 또는 운동량 이동도(momentum transfer factor)이다. 식 (4)에서 우변의 초기 4개 항은 산란 장치에 의존하는 값이며 나머지 3개항은 시료에 의존하는 함수이다.

소각중성자 산란도는 시료의 구조 분석을 하는 것이므로 주어진 장비에 대하여 거시적 미분 단면적을 해석하면 구조분석이 가능하다. 시료의 부피가 (V_p)

인 내부에 산란체의 수가 (N_p)이고 각각의 산란체에 대하여 평균 중성자 산란 길이밀도가 $((\Delta\delta)^2)$ 이면, 산란체의 형태 인자(form factor, P), 산란체간의 거리 인자 (inter-particle structure factor, S)와 백그라운드 값 (B)으로써 미시적 미분단면적 $\frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot (Q)$ 을 부피로 환산한 거시적 미분 단면적 $\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega} \cdot (Q)$ 을 식 (5)로 표시할 수 있다. 여기서 미분단면적의 단위는 길이에 역수가 된다.

$$\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega}(Q) = N_p \cdot V_p \cdot (\Delta\delta)^2 \cdot P(Q) \cdot S(Q) + B_{ic} \quad (5)$$

산란벡터계수(Q)는 회절에 대한 Bragg 식을 이용하면 식 (6)과 같다. 이를 이용하면 단순한 모양의 산란체의 크기(d)를 예측할 수 있다.

$$d = \frac{2\pi}{Q}$$

1.4. 소각 중성자 산란 강도의 형태인자

산란된 중성자선의 강도는 산란체의 형태와 관계 있으며 식 5와 같이 산란체의 형태 인자(form factor, P)로 표현되므로 산란체의 요소 형상은 산란강도에 미치는 형태 인자(form factor)로써 예측이 가능하다. 산란체의 형태인자(P(Q))는 미시적 미분단면적 $\frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot (Q)$ 을 산란체의 요소 구역(local area)별로 산란된 방사선 간의 간섭효과(interference effect)를 고려한 것이다. 미시적 미분단면적은 총산란 단면적(σ_s)과 관계있다.

입사된 중성자선이 산란체와 반응하는 것은 산란체의 단면에 비례하므로 총 산란 단면적은 식 (6)과 같이 정의된다[12-15].

$$\sigma_s = \frac{\text{단위시간 당 산란된 중성자의 수}}{\text{단위시간} \cdot \text{단위 면적당 입사한 중성자 수}} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega \quad (6)$$

식 (6)의 적분 함수값($\frac{d\sigma}{d\Omega}$)은 식 (7)로 정의된다.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{단위시간당 } \theta, \phi \text{방향으로 면적}(d\Omega) \text{에 산란된 중성자의 수}}{\phi \cdot d\Omega} \quad (7)$$

산란체 하나에 속도가 v인 중성자가 탄성 산란 후 단위 시간당 미소 면적(dS)을 통과하는 산란된 중성자의 수(dσ)는 식 (2)의 파동식을 고려하면 식 (8)과 같다.

$$d\sigma = v \cdot dS \cdot (\psi_s)^2 \quad (8)$$

입사된 중성자속(φ)은 $\phi = v \cdot (\psi_s)^2 = v$ 이므로 식 (8)의 적분 함수는 산란 거리의 제곱(b^2)과 같다. 한편, 3차원으로 배열된 개수가 (N)인 산란체에 대한 산란파는 식 (3)과 같으므로 전체 미분단면적은 식 (9)과 같다.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{N} \left(\sum_i^N b_i \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}} \right)^2 \quad (9)$$

형태인자(P(Q))는 산란체의 실질적인 모양을 표현하는 것으로서 구(sphere), 막대기(rod), 원판(disc) 형태에 대하여 각각의 간격을 표시하는 함수를 사용하여 매우 복잡한 식 (10)과 같은 수식으로 모델이 전개되고 있다.

$$P(Q) = \frac{1}{V_p^2} \left[\int_0^{V_p} e^{i \cdot f(\alpha \cdot Q)} dV_p \right] \quad (10)$$

여기서 α는 형태 지수(form parameter)로서 산란체 요소 크기의 길이 또는 반경에 해당된다. 예로 구, 막대기 및 원판의 경우 요소의 형태별로 형태 지수는 표 1과 같다[12-15].

Table 1. Form factor with scattering medium shape (P(Q))

sphere radius (R_p)	$\left\{ \frac{3 \sin(QR_p) - QR_p \cos(QR_p)}{QR_p^3} \right\}^2$
disc radius (R_p)	$\frac{2}{(QR_p)^2} \left\{ 1 - \frac{\tau_1(2QR_p)}{QR_p} \right\}$
rod length (L)	$\frac{2S_i(QL)}{QL} - \frac{\sin^2(QL/2)}{QL/2}$

1.5. 2상 계 (binary phases system)의 소각 중성자 산란도의 형상 모델 [14]

n개의 원자를 갖는 평균부피(\bar{V})의 시료에 대하여 산란 거리 밀도(scattering length density, ρ)는 식 (11)로 표시된다.

$$\rho(r) = b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) = \frac{\sum_i^N b_i}{\bar{V}} \quad (11)$$

식 (4)의 미시적 미분 단면적은 $\frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot (\vec{q}) =$

$\frac{1}{N} \left(\sum_i^N b_i e^{i\vec{q}\vec{r}} \right)^2$ 이므로 시료의 평균 부피에 적용하면 거시적 미분단면적은 식 (12)와 같다.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{N}{V} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\{ \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \right\}^2 \quad (12)$$

식 (12)의 $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q})$ 는 거시적 산란미분 단면적이며 $\rho(\vec{r})$ 는 산란 길이 밀도의 비균일성(inhomogeneity in scattering length density)이다.

2상계에서 각각의 상에 대한 산란 길이 밀도를 ρ_1 과 ρ_2 라고 하면 각각의 부피 V_1 과 V_2 에 대하여 식 (13)으로 표현된다[12-15].

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \rho_1 & \text{in } V_1 \\ \rho_2 & \text{in } V_2 \end{cases} \quad (13)$$

식 (13)을 식 (12)에 적용하면 식 (14)와 같다.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left(\int_{V_1} \rho_1 e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}_1 + \int_{V_2} \rho_2 e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}_2 \right)^2 \quad (14)$$

$\vec{q} \neq 0$ 에 대하여 식 (14)는 식 (15)가 된다.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{1}{V} (\rho_1 - \rho_2)^2 \left(\int_{V_1} e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}_1 \right)^2 \quad (15)$$

식 (14)와 식 (15)와 같이 소각증성자 산란 강도(I)는 산란 단면적과 관계있으므로 산란 벡터(Q)의 함수로 도시하면 산란체의 형상을 예측할 수 있다.

Porod는 2-상 계(two phases system)에서 거시적 산란 벡터(Q)를 미분단면적을 적분한 식 (16)으로 전개하여 산란밀도를 식 (17)로 표현하였다.

$$Q = \int \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) d\vec{q} = (2\pi)^3 (\rho(\vec{r}) - \bar{\rho})^2 \quad (16)$$

$$\frac{Q}{4\pi} = Q^* = 2\pi^2 \cdot \phi_1(1-\phi)(\rho_2 - \rho_1)^2 \quad (17)$$

산란벡터(Q)가 산란체의 크기(D)보다 매우 큰 구역에서는 $I(q) \propto q^{-4}$ 로부터 비표면적(S/V)은 식 (18)과 같다.

$$\frac{\pi}{Q^*} \cdot \lim_{q \rightarrow \infty} (I(q)q^4) = \frac{S}{V} \quad (18)$$

역으로 산란벡터(Q)가 산란체의 크기(D)보다 매우 작은 구역에서는 식 (19)가 성립된다.

$$\ln I(Q) = \ln I(0) - \frac{R_p^2}{3} \cdot Q^2 \quad (19)$$

여기서 R_p 는 산란 요소의 반경으로서 $\ln I(Q)$ vs. Q^2 를 그리고 기울기로써 구할 수 있다.

2. 소각증성자 산란법을 이용한 균열 분석과 검증

2.1. 3가 크롬 도금층

도금층의 미세조직의 건전성(quality of microstructure)은 증성염수분무시험으로 상대평가가 가능하다.

그림 3은 6가 크롬 도금층의 표면, 단면 및 염수분무시험후표면에 다량의 부식산물이 관찰되고 있어서 미세조직관찰 결과와 염수분무시험결과가 서로 일치하지 않는 경우가 많다. 이는 염수분무시험에서는 염소이온 또는 수소이온이 도금층을 관통하여 기지 금속과 반응하여 방출된 부식산물을 관찰하기 때문이다. 또한 상대적으로 저배율인 금상학적 단면 관찰 방법과 시편준비과정에서 도입된 2차 결함 가능성 때문에 염수분무시험결과를 직접 비교하기에는 한계가 있어서 도금층의 손상시키지 않고 도금층의 극미세결함을 정량적으로 평가하기 위한 비파괴적 평가방법을 적용하여야 정확한 평가가 가능하다. .

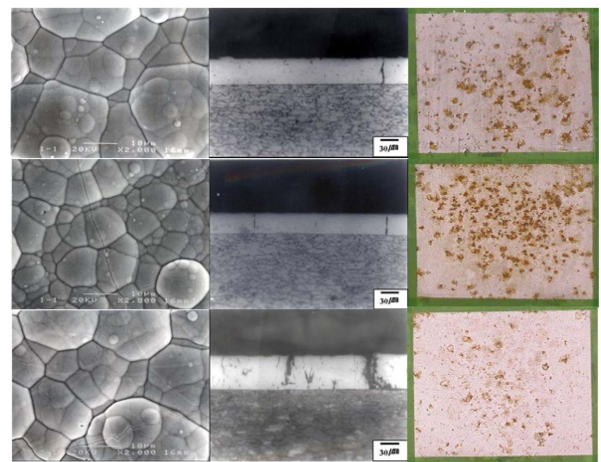


Fig. 3. Initial surface (left) and the cross sectional view (middle) and surface of the chrome layers after 4-hours neutral salt fog spray test rust.

다음은 소각 증성자 산란법을 적용하여 3가 크롬 도금층의 극미세결함의 정량적 평가 방법의 보기가 다. 크롬 도금층은 그림 3에서와 같이 내부에 수소발생에 의한 균열이 존재하므로 크롬층과 극미세 균열의 두 상(two phases)으로 고려하여 해석할 수 있다.

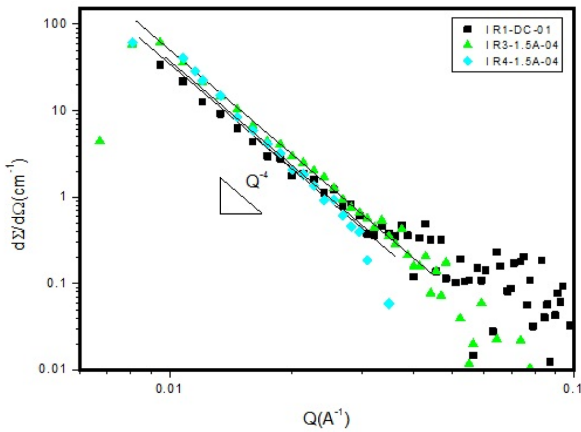


Fig. 4. Small angle neutron spectra of the trivalent chrome layers with different pulse shape and bath condition : (a) 1R1-DC-01 : direct current (b) 1R3-1.5A-04 : pulse, 1.5A, in first cycle (c) 1R4-1.5A-04 : pulse, 1.5A, in 4-th cycle.

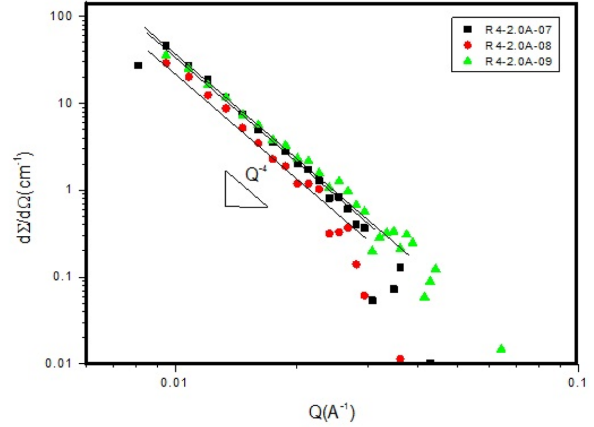


Fig. 5. Small angle neutron spectra of the trivalent chrome layers with pulse voltage: (a) R4-2.0A-07 : pulse, 2A, 7-th cycle (b) R4-2.0A-08 : pulse, 2A, 8-th cycle (c) R4-2.0A-07 : pulse, 2A, 9-th cycle with additional solution.

본 연구에서는 염수 분무시험 결과가 비교적 낮게 측정되었기 때문에 도금층내에 비교적 큰 결함이 있다고 예상되어 중성자산란 모델 중에서 비교적 큰 결함의 분석에 사용되는 Porod 법칙을 이용하여 중성자소각산란 결과를 분석하였다. 측정된 시료는 그림 4와 그림 5과 같이 총 6종류이다. 그림 4는 직류와 펄스 도금에 따른 결함의 분석이며 그림 5는 동일한 펄스도금에서 용액의 반복 사용에 따른 극미세 결함의 분석이다. 각각의 시편의 도금 시간을 90분으로 고정하였기 때문에 용액의 반복 사용으로 도금액 중의 크롬 농도는 임계 농도 이상에서 감소하였을 것으로 사료된다.

크롬 도금층내의 미세결함의 크기가 클 경우 산란강도는 Porod 규칙을 따르게 된다. Porod 규칙은 식 (20)과 같이 표현된다.

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(Q) = K_p Q^{-4} \tag{20}$$

여기서 K_p 는 식 21과 같으며 $\Delta\rho$ 는 기공과 기지 크롬간의 산란 길이 밀도(scattering length density)

차이이고 S_v 는 비표면적(specific surface area)이다.

$$K_p = 2\pi(\Delta\rho)^2 S_v \tag{21}$$

극미세 결함의 모양을 구형입자를 가정하면 $S_v = 3/R$ 의 관계로 부터 미세결함의 크기를 예측할 수 있다.

표 2는 Porod 도식법을 이용하여 계산한 3가 크롬 도금층의 시료별 극미세결함의 크기를 나타낸 것이다. 그림 3, 그림 4와 표 2에서와 같이 모두 나노 크기(수십-수백 nm)의 미세결함은 나타나지 않았다. 직류 도금에서는 결함의 크기가 약 4.9 μm 범위이며 동일한 전류 밀도에서의 펄스 도금에서는 약 4.5 μm로 관찰되었기 때문에 펄스 도금에서의 미세 결함의 크기는 감소한 것으로 사료된다. 또한 펄스 도금에서 전류 밀도가 1.5A/dm²에서 2.0A/dm²로 증가하면 크기가 3.3에서 7.8 μm까지 전반적으로 증가 하였다.

보충된 용액에서의 도금된 시편의 번호는 R4-2.0A-09로써 결함의 크기는 다시 감소한 것으로 관

Table 2. Quantitative analysis of the defects of trivalent chrome layers by Porod plot

sample #	K_p [10 ⁻⁷ × cm ⁻¹ Å ⁻⁴]	SLD^2 [10 ⁻¹² × Å ⁻⁴]	S_v [10 ³ × cm ⁻¹]	Radius [μm]	Diameter [μm]
R1-DC-01	3.46737	9.10	6.07	4.9	9.9
R3-1.5A-04	5.12861	9.10	8.98	3.3	6.7
R4-1.5A-04	3.80189	9.10	6.66	4.5	9.0
R4-2.0A-07	3.38844	9.10	5.93	5.1	10.1
R4-2.0A-08	2.18776	9.10	3.83	7.8	15.7
R4-2.0A-09	3.71535	9.10	6.50	4.6	9.2

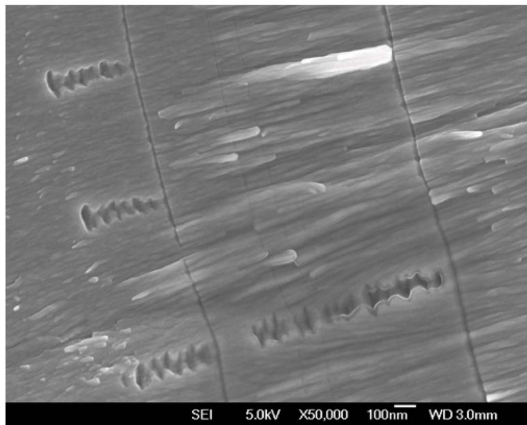


Fig. 6. Cross sectional view of a trivalent chrome layer observed by field emission scanning electron microscopy.

찰되었다. 앞선 연구에서 도금층 내의 고립된 미세 결함의 크기가 약 0.04 μm 범위로 측정되었기 때문에 [6, 7] 본 연구에서 관찰된 결함은 고립된 미세 결함에 상호 연결되어 호리병 모양 (calabash shape) 이나 막대기 (rod) 모양으로 존재함을 예상할 수 있다.

그림 6은 3가 크롬 도금층을 액체질소에서 절단하여 고배율 주사전자현미경으로 관찰한 파면이다. 그림 6은 2차원 단면의 균열의 모양이다. 비록 2차원 단면이라 하여도 그림 6 에서와 같이, 균열의 크기는 길이가 약 100 nm 인 호리병 모양이며 주상정결정립 내부에는 약 50 nm 이하의 구형 결함이 관찰되었다. 이는 소각중성자산란시험에서 예측한 정량적인 결함의 크기와 모양이 일치함을 보인다. 소각중성자산란분석 결과와 단면사진의 결과를 고려하면 수소 방출 기구를 설명할 수 있다. 주상정 성장 방향을 고려하면 수소 방출 기구는 초기 환원반응으로 생성된 수소는 크기가 약 50 nm 이하의 기체로 모이면 부력에 의하여 좌우로 진동하면서 약 100 nm 공간의 폭을 만들고 부력에 의하여 탈착되면서 표면으로 상승하여 호리병 또는 막대기 모양의 결함을 생성시키고 이후 표면에 모여서 선 모양으로 보이는 전체적인 표면 결함을 만나면 표면에서 완전히 탈착하여 사라지는 것을 보여 주고 있다.

3. 결 론

소각 중성자 산란법의 이론적 전개와 크롬도금층의 미세결함을 정량적으로 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 본 연구에서 관찰한 염수 분무 조건에서의 낮은 내식성은 도금층 내의 결함의 크기와 분포에 직

접관계 있음을 알 수 있다. 도금층내의 수소포집에 의하여 생성된 고립된 극미세 결함의 크기가 약 40 nm 범위이다. 직류 도금에서는 미세 결함의 크기가 약 4.9 μm 범위이며 동일한 전류 밀도에서의 펄스 도금에서는 약 4.5 μm 로 관찰되었다. 펄스 도금에서 전류 밀도가 1.5 A/dm^2 에서 2.0 A/dm^2 로 증가하면 크기가 3.3에서 7.8 μm 까지 전반적으로 증가하였다. 미세 결함은 고립된 극미세 결함이 상호 연결되어 호리병 모양 (calabash shape) 이나 막대기 (rod) 모양으로 생성되었다.

(2) Porod 규칙에 의하여 분석된 3가 크롬 도금층내의 결함은 나노 크기의 결함이 상호 연결되어 비교적 큰 결함으로 관찰되었다. 결함의 크기는 동일한 전류 밀도에서 직류보다는 교류(펄스) 도금에서 약 30% 까지 작으며 동일한 펄스 도금에서 전류 밀도가 증가하면 결함의 크기는 약 136% 크게 관찰되었다.

(3) 반복 사용에 따른 크롬 농도의 감소는 도금층내의 결함의 크기를 증가시켰으며 3가 크롬 용액을 보충하면 다시 감소하였다. 크롬 농도 변화에 따른 결함의 크기 변화는 단순히 크롬 3가 이온의 농도 뿐만 아니라 용액 중에 존재하는 다양한 이온들의 크롬 이온과 수소 이온의 환원 반응에 대한 상호 기여도의 차이에 기인한 것으로 사료된다.

(4) 소각중성자산란법을 활용하면 도금층 내부의 나노 크기의 균열을 실제 크기와 분포를 비파괴적으로 정량 평가할 수 있다.

감사의 글

본 연구에 참여한 저자는 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 재정적 도움(No. 20131520000060)과 HANARO 시설의 사용에 감사드립니다.

References

- [1] J. Y. Lee, N. V. Phuong, D. K. Kang, M. Kim, S. C. Kwon, Investigation of the Effect of Solution Acidity and Organic Additives on the Electrodeposition of Trivalent Chromium Ions, J. of Kor. Inst. Surf. Eng., 43(6) (2010) 297-303.
- [2] Y. Choi, Development of Plating Technology for Hard Chrome with Improved Wear and Corrosion Resistance, Kor. J. Met. Mater., 34(6) (1996) 773-779.
- [3] Y. Choi, Corrosion and Wear Properties of Electrodeposited Amorphous Chrome, J. of Mat. Sci., 32 (1997) 1581-1586.

- [4] Y. Choi, N. I. Baik, S. I. Hong, Microstructural Observation and Wear Properties of Thin Chrome Layers Prepared by Pulse Plating, *Thin Solid Films*, 397 (2001) 24-29.
- [5] Y. Choi, M. Kim and S. C. Kwon, Characterization of Chrome Layer Formed by Pulse Plating, *Surf. Coat. Tech.*, 169 (2003) 81-84.
- [6] Y. Choi, M. Y. Choi, Y. S. Hahn, M. Kim, S. C. Kwon, Evaluation of Nano-size Defects of Chromium Layers by Small Angle Neutron Scattering, *Mater. Sci. Forum*, 475 (2005) 3815-3818.
- [7] Y. Choi, B. S. Seong, Man Kim, Sik-Chol Kwon, Evaluation of Defect Structure in Pulsed Plated Trivalent Chromium Layers by Small Angle Neutron Scattering, *J. Appl. Surf. Finish.*, 1(4) (2006) 304-308.
- [8] Y. Choi, Electro-deposition Behaviors of Trivalent Chromium during Pulse Plating, *Met. Mater. Inter.*, 16(5) (2010) 755-760.
- [9] Y. Choi, In-situ Analysis of Inner Crack Instability of Electro-deposited Trivalent Chromium Layers Using Small Angle Neutron Scattering, *Met. Mater. Inter.*, 18(4) (2012) 667-671.
- [10] M. Kim, J.-Y. Lee, S.-C. Kwon, D. Kim, I.-G. Kim, Y. Choi, Application of Small Angle Neutron Scattering to Analyze Precision Nickel Mesh for Electro-magnetic Interference Shielding Formed by Continuous Electroforming Technique, *Physica B: Cond. Matter.*, 385(2) (2006) 914-916.
- [11] E. J. Shin, B. S. Seong, Y. Choi, J. K. Lee, Non-Destructive Evaluation of Nano-Sized Structure of Thin Film Devices by Using Small Angle Neutron Scattering, *J. Nanosci. Nanotech.*, 11(1) (2011) 876-879.
- [12] A. Boothroyd. "Introductory Theory : 12th Oxford School on Neutron Scattering", Oxford University, Lecture-note, Oxford UK (2011) 13.
- [13] S. M. King, "Small Angle Neutron Scattering", ISIS, Lecture-note, Oxford UK (1995) 3.
- [14] R. Pynn, "Neutron Scattering-A Non-destructive Microscope for Seeing Inside Matter", LANL, Lecture-note, Los Alamos USA (2006) 15.
- [15] A. J. Jackson, "Introduction to Small Angle Neutron Scattering and Neutron Reflectometry", NIST Center for Neutron Research, Lecture-note, Gaithersburg USA (2008) 5.