

박형호, 이재성
유재은

철제유물
부식화합물
분석의 표준데이터
확보를 위한
라만 분광법
적용성 연구

07»

철제유물 부식화합물 분석의 표준데이터 확보를 위한 라만 분광법 적용성 연구

박형호¹, 이재성, 유재은
국립문화재연구소 복원기술연구실



Application Study of Raman Micro-Spectroscopy for Analysis on Corrosion Compound of Iron Artifacts

Park Hyung Ho¹, Lee Jae Sung, Yu Jae Eun

Division of Restoration Technology, National Research Institute of Cultural Heritage

¹ Corresponding Author : sjn17@naver.com

| 초록 |

철 부식화합물은 부식인자들과 함께 다양한 결정구조를 가지며 2가지 이상의 부식화합물들이 혼합되어 존재하므로 각각의 특성을 밝혀내기가 매우 어렵다. 본 연구는 표준 철 부식물을 대상으로 Raman Micro-Spectroscopy 분석을 실시하여 표준 Raman Data 확보를 목적으로 수행하였다. 표준 철 부식물에 대한 신뢰성을 향상시키기 위하여 SEM-EDS 분석과 XRD 분석을 추가로 실시하였다. SEM-EDS 분석결과 모두 표준 철 부식물의 구성성분과 일치하였으나 Goethite의 경우 철 이외의 비철금속 성분이 검출되었다. XRD 분석 결과 모두 표준 철 부식물의 구조와 일치 하였으나 Iron sulfate($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 경우 Rozenite($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)로 확인되었다. Raman Micro-Spectroscopy 분석결과 기준에 연구되었던 수산화철, 산화철의 Wavenumber에서 새로운 peak이 발견되었는데 이는 레이저 파장의 변화에 따른 것으로 사료 된다. 염화철과 황산철에서 Wavenumber가 새롭게 확인되어 표준 Raman Data 8건을 확보하였다. Raman Micro-Spectroscopy는 적은양의 시료를 이용하여 물질의 특성과 구조를 비교적 간단하게 분석 할 수 있어 미세한 부분이나 시료의 양이 한정된 문화재에 활용도가 높을 것으로 판단된다.

주제어: 표준 철 부식물, 철제문화재, 부식화합물, 라만분광법

| ABSTRACT |

It is quite difficult to identify its corrosion compound because they have a wide variety of crystal structures and they are mixed with two component. This study was conducted with the standard iron

*접수: 2011. 9. 30 *수정: 2011. 10. 28 *게재확정: 2011. 10. 31

corrosion compounds through the analysis by Raman Micro-Spectroscopy, which aims to obtain standard Raman Data. To assess the reliability of standard iron corrosion compounds, SEM-EDS analysis and XRD analysis were conducted. Through SEM-EDS analysis, the elements of corrosion compound matched with those of standards iron corrosion compounds except Goethite. XRD analysis showed that the structures of corrosion compounds were identical to those of standard iron corrosion compounds, however, it was identified that Iron sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) is the Rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Through Raman Micro-Spectroscopy analysis, the new peak was detected from the wavenumbers of hydroxide and iron oxide. It is considered that it is due to changes in the wavelength of the laser. As the wavenumbers of iron chloride and iron sulfate have been identified, eight kinds of Raman Data were obtained. It can be considered to contribute to cultural heritage for iron objects that Raman Micro-Spectroscopy analysis which is relatively easy to compare material properties and structures can be highly applicable to the research on cultural heritage with the limited amount of samples.

Key Words: Standard iron corrosion compounds, Iron artifact, Corrosion compounds, Raman Micro-Spectroscopy

1. 서론

철제유물은 오랜 시간 땅속에 매장된 상태로 부식이 진행되어 다양한 부식화합물 형태가 발견된다. 철제유물의 부식은 기본적으로 수분과 산소가 존재하는 조건에서 금속철이 이온화 되어 진행되어지며 여러 가지 부식촉진인자들과 관여하여 부식이 더욱 가속화된다(국립문화재연구소, 2009; 전익환, 2005).

부식화합물의 종류는 주성분에 따라 수산화철, 산화철, 탄산철, 황산철 등으로 구분되어지며 침철광($\alpha\text{-FeOOH}$, goethite), 적금광($\beta\text{-FeOOH}$, akaganeite), 적철광(Fe_2O_3 , hematite), 자철광(Fe_3O_4 , magnetite)등으로 명명하고 있다(David A Scott and Gerhard Egert, 2009). 이러한 부식화합물은 산소와 수소를 포함한 부식인자들과 함께 다양한 결정구조를 가지게 되므로 부식화합물을 종류별로 정

확히 밝혀내기는 매우 어렵다. 이는 한 유물에 생성된 부식물은 주변의 부식물과 혼재되어 2가지 이상의 화합물이 나타날 수 있기 때문이다(유재은 외, 2010).

부식화합물의 종류를 알기 위한 분석법으로는 SEM-EDS, X-Ray Diffraction(XRD)가 널리 사용되고 있다. 최근 Raman분석법을 이용하려는 시도가 있기는 하나 주로 광물학에서 사용되었으며 아직까지 문화재 적용 사례는 드물다. 본 연구에서 사용된 Raman Micro-Spectroscopy는 비파괴분석으로 아주 적은 양의 시료를 이용해 미세구조 분석과 미량분석을 실시할 수 있어 철제유물에 생성된 부식화합물의 특성을 쉽고 간단하게 분석할 수 있으며 시료의 전처리가 필요 없기 때문에 물질의 고유한 특성을 파악할 수 있는 장점이 있다(Ludovic Bellot-Gurlet, 2009; 이수노와 주재범, 2001).

국내에서는 아직까지 Raman Micro-

Spectroscopy를 문화재에 적용한 예가 드물어 Raman에 대한 표준 Data가 확보되지 않았다. 특히 국외 연구진에 의해 확인된 Raman Data와는 분명한 차이를 가지고 있기 때문에 다양한 철제부식화합물에 Raman Micro-Spectroscopy를 활용하기 위한 기초연구가 필요하다.

본 연구는 고순도의 표준 철 부식물을 대상으로 SEM-EDS, XRD 분석을 실시하여 신뢰성을 높이고, Raman Micro-Spectroscopy 분석으로 표준 Raman Data를 확보하고자 하였다. Raman 분석법은 철제유물에 생성된 부식화합물을 동정하는 새로운 방법으로 부식화합물의 구조와 특성을 손쉽게 파악할 수 있어 철제유물 보존처리에 유용한 정보를 제공할 것으로 보인다.

2. 이론적 배경

Raman 분광법은 단색화 된 빛이 시료에 의한 비탄성 산란되는 현상에 기초한 것으로 1928년 인도의 물리학자 C.V. Raman이 처음 발견하였으며 유기·무기물, 액체, 고체, 기체를 연구할 때 매우 효과적인 분석법으로 발전되었다(이수노와 주재범, 2001; R.J.H CLARK, 2007). Raman의 분석 원리는 분자에 빛을 쬐이면 분자는 빛을 흡수하거나 산란되는데 Raman 분광법은 빛의 산란 현상을 이용한 것으로 분자에 입사된 빛의 일부가 분자의 편극성을 변화시키면, 변화된 편극성의 진동수와 분자 내의 진동수간에 공명이 일어나 비탄성 라만 산란 현상이 일어난다(최민경, 1997; 최은미, 1998; 배정숙, 2005). 라만 분광법의 종류인 Raman Micro-Spectroscopy는 CCD(charge

coupled device) 검출기로 구성된 Raman 분광장치를 광학 현미경과 접목한 것으로 미량의 시료 분석에 널리 이용되고 있다. 광섬유를 이용하여 레이저 빔을 작은 spot에 초점을 맞춰 관찰하는 기술로 1-5 μm 크기의 미세영역에 관한 자료를 얻을 수 있다(정영규, 2008).

국내에서 Raman Micro-Spectroscopy 분석을 문화재에 적용한 예는 드문 실정으로, 덕흥리 고분벽화의 조사에서 고구려 고분 벽화의 조색판과 안료 분석에 활용 되었으며 철제유물의 부식화합물을 동정하기 위한 연구가 진행되었다(Racco Mazzeo, 2005; 유재은, 2010). 국외의 경우 안료나 도자기, 금속, 유리 등 다양한 유물을 대상으로 Raman Micro Spectroscopy 분석이 활용되고 있다(L. Andrew Lyon et al, 1998). 특히 철제유물의 경우 부식화합물의 구조적 특성을 연구하여 부식형태를 소개하였으며(Delphine Neff et al, 2004) 철제유물에 나타나는 부식화합물에 대한 연구가 이루어져 akaganeite와 feroxyhyte의 peak의 위치와 magnetite, mghemite에서 나타나는 peak의 차이점을 확인하였다(Thierry. D, 1988; Bouchenit. N et al, 1989). 이를 통하여 대기에 노출된 철제유물의 부식층에 대한 부식화합물의 종류와 열화정도를 확인하는데 사용되었으며(Delphine Neff et al, 2006; Quanyu Wang, 2007) 더 나아가 철제유물에 형성된 부식화합물에서 부식인자 함유에 따른 peak의 변화에 대해서 연구되었다(Solenn Reguer et al, 2007) 결과적으로 Raman Micro-Spectroscopy는 철제유물에 보존에 있어 부식화합물에 대한 구조와 특성을 손쉽게 파악하여 적절한 보존처리를 실시할 수 있는 정보를 제공 한다(Ludovic Bellot-Gurlet et al, 2009).

3. 시료 및 연구 방법







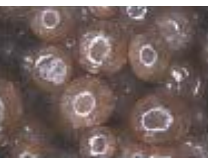

3.1 시료 선정

철제유물에서 주로 발견되는 부식화합물인 수산화철(Goethite, Akaganeite, Lepidocrocite), 산화철(Hematite, Magnetite), 염화철(Lawrencite, Iron chloride tetrahydrate), 황산철(Rozenite)을 선정하여 분석을 실시하였다(Table 1). 자연 상태에서 구하기 힘든 Akaganeite의 경우 Hydromolysite ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 강제 부식시킨 후 분석을 실시하였다(Kenny Ståhl et al, 2003).

3.2 연구방법

선정된 표준 철 부식물의 성분에 대한 신뢰성을 확보하기 위하여 SEM-EDS (JEOL, JSM-5900LV, Japan ; 20kV, WD 10mm)분석을 실시하였으며 표준 철 부식물의 구조와 Raman 분석과의 교차검증을 위하여 XRD(Bruker, D8 Focus, Germany ; Cu Source, Ni Filter, 40kV, 40mA, Step 0.01deg, Step size 0.5s) 분석을 실시하였다. 표준 Raman Data를 확보하기 위하여 Raman Micro-Spectroscopy (Horiba Jobin Yvon, LabRam HR-800, France ; Nd:YAG Laser 633nm(He-Ne), 0.01~0.1mW, 60s, spectrograph 100~1600, grating 100)분석을 실시하였다.

Table 1. List of standard iron corrosion compounds

	Iron hydroxide			Iron sulfide
Shape				
Chemical formula	Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) Aldrich ~35%	Akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ synthesis	Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) Alfa-Aesar 99%	Rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) Aldrich 99.99%
	Iron oxide		Iron chloride	
Shape				
Chemical formula	Hematite (Fe_2O_3) Aldrich 99.99%	Magnetite (Fe_3O_4) Aldrich 99.99%	Lawrencite (FeCl_2) Aldrich 99.998%	Iron chloride tetrahydrate($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Aldrich 97%

4. 결과 및 고찰

4.1 표준 철 부식물의 SEM-EDS 분석 결과

표준 철 부식물의 구성 성분을 정확하게 파악하기 위하여 SEM-EDS 분석을 실시한 결과 수산화철 계열인 Goethite에서는 Fe, O, Al, Mn 등의 성분이 확인되었으며 Akaganeite와 Lepidocrocite에서는 Fe, O, Cl이 확인되었다. 산화철 계열(Hematite, Magnetite)은 Fe, O가 확인되었으며 염화철 계열(Lawrencite, Iron

chloride tetrahydrate)은 Fe, O, Cl이 검출되었다. 황산철(Rozenite)에서는 Fe, O, S가 확인되었다. Goethite의 경우 Fe, O 이외에 Al, Mn이 검출되었는데 Al, Mn의 경우 Goethite가 수산화알루미늄(α -AlOOH)과 동질 구조이기 때문에 알루미늄이나 망간으로 치환된 것으로 사료 된다(David A Scott and Gerhard Egert, 2009). 또한 Lepidocrocite에서 Cl 성분이 검출됨에 따라 Akaganeite 뿐만 아니라 Lepidocrocite에 포함된 Cl 이온에 대한 안정성 연구도 필요할 것으로 보인다.

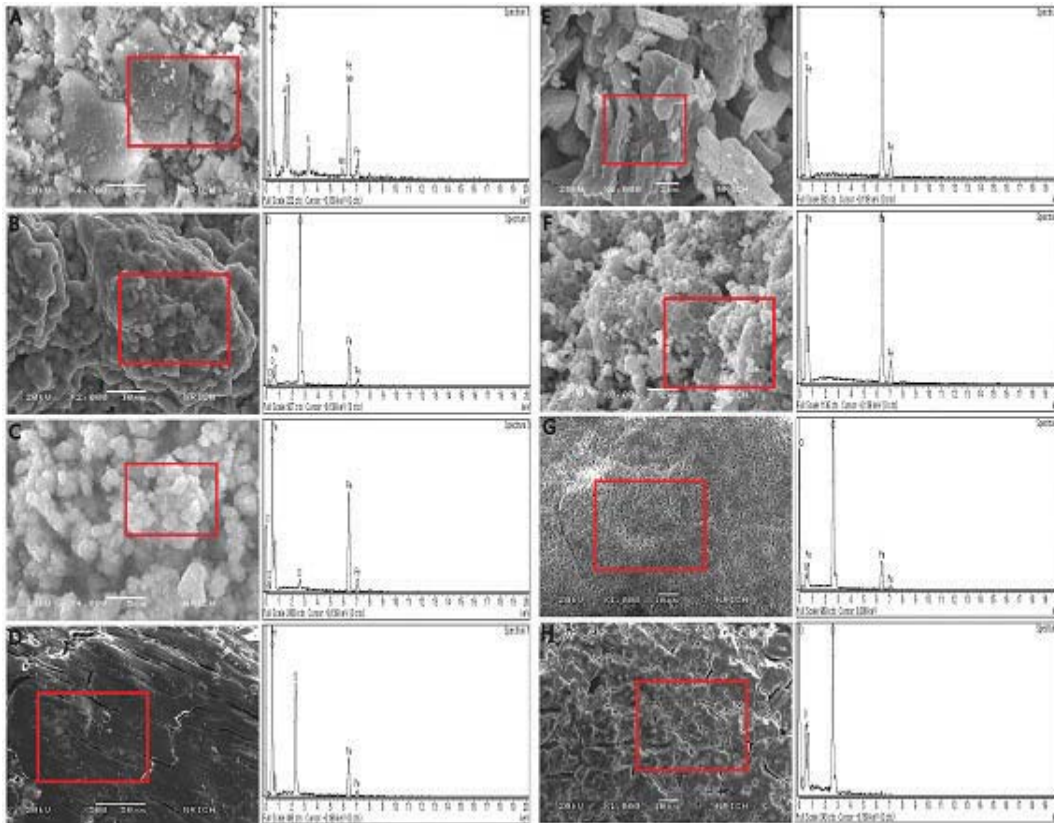


Fig. 1. SEM-EDS results of standard iron corrosion compounds. A(goethite), B(akaganeite), C(lepidocrocite), D(rozenite), E(hematite), F(magnetite), G(lawrencite), H(iron chloride tetrahydrate)

4.2 표준 철 부식물의 X-Ray Diffraction 분석 결과

표준 철 부식물의 결정구조와 Raman 분석과의 교차 검증에 위하여 XRD 분석을 실시한 결과 수산화철, 산화철계열은 정확히 일치하였다. 하지만 황산철의 경우 Rozenite($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)로 확인되었으며 염화철계열인 Lawrencite의 경우 Rokuhnite ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 함께 검출되었다. Lawrencite와 함께 검출된 Rokuhnite는 대기 중의 수분과 접촉하여 생성된 것으로 판단된다(Fig. 2).

4.3 표준 철 부식물의 Raman Micro-Spectroscopy 분석 결과

수산화철계열의 Goethite, Lepidocrocite에서는 Wavenumber 대부분이 일치하였으나

Akaganeite의 경우 가장 큰 감도에서 peak의 차이가 발생하였다. 산화철계열의 경우 Wavenumber 대부분이 일치하였으나 Hematite의 경우 1310 cm^{-1} , Magnetite의 경우 303 cm^{-1} 에서 새로운 peak이 확인되었다. Lawrencite, Iron chloride tetrahydrate와 Rozenite의 경우 Table 2와 같은 Wavenumbers가 새롭게 확인되었다. 분석을 끝낸 표준시료는 Fig. 3와 같은 Raman spectra로 나타내었다.

표준 철 부식물에 대한 Raman 분석 결과 Reference wavenumbers와 비교하여 미세한 오차와 새로운 peak이 발생하였다. 이러한 결과는 레이저 파장에 의한 차이로 기존에 연구되었던 514nm 파장으로 분석하였을 경우 분해감도를 올리기 위하여 분석시간이 길어짐에 따라 Fe계열인 표준 철 부식물의 조성이 변하는 문제점이 발생하였다. 따라서 본 연구에서는 633

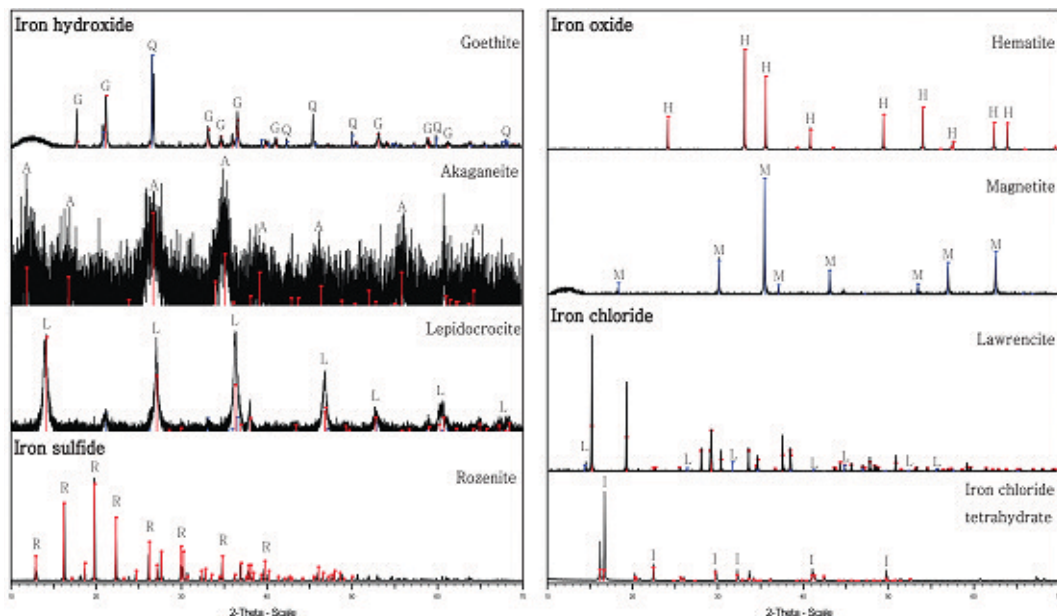


Fig. 2. XRD results of standard iron corrosion compounds

nm로 파장을 변환하여 분석을 실시하였으며 파장을 변화시킨 후 분해감도와 분해속도가 증가하는 것을 확인하였다.

5. 결론

철제유물 부식화합물 분석 시 기초자료를 확

보하기 위한 분석방법으로 라만 분광법을 적용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 라만 분광법의 종류인 Raman Micro-Spectroscopy는 국내 철제유물 부식물 분석에 거의 소개되지 않은 방법으로 적은 양의 시료를 이용해 물질이 가지고 있는 구조를 간단하게 파악할 수 있다.

Table 2. Raman wavenumbers(Ludovic Bellot-Gurlet et al, 2009; R. M. Cornell, 2003)

Oxides	Wavenumbers(cm ⁻¹)	Reference wavenumbers(cm ⁻¹)
Goethite	245, 300, 390, 480, 549	205, 247, 300, 386, 418, 481, 549
Akaganeite	310, 390, 718	314, 380, 549, 722
Lepidocrocite	250, 376, 523, 1285	219, 252, 311, 349, 379, 528, 638
Hematite	225, 245, 290, 410, 494, 610, 1310	226, 245, 292, 411, 497, 612
Magnetite	303, 534, 670	532, 667
Lawrencite	141, 243	-
Iron chloride tetrahydrate	146, 172, 294, 606	-
Rozenite	989	-

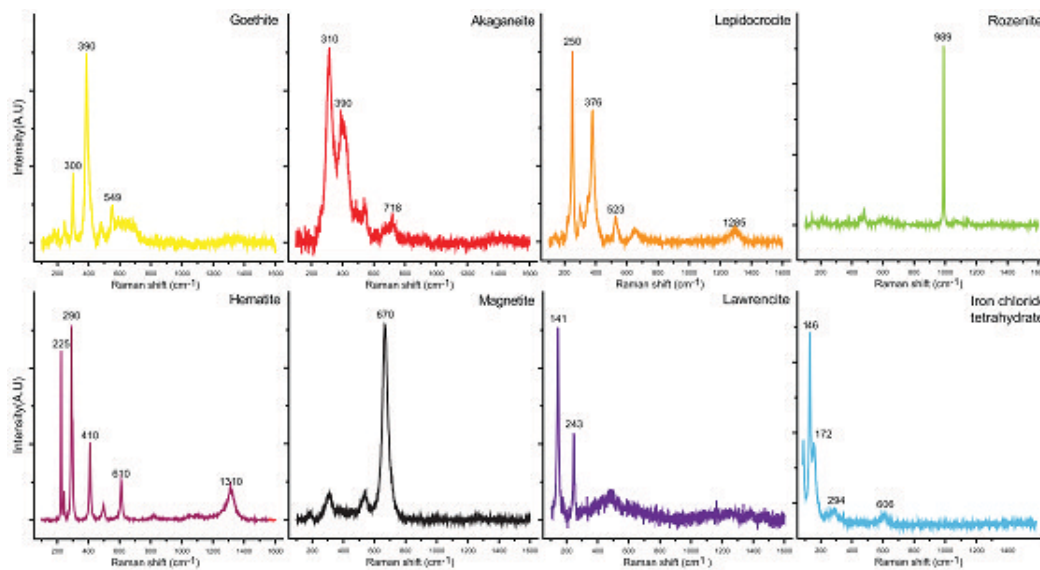


Fig. 3. Raman spectra of standard iron corrosion compounds

2. 표준 철 부식물 분석에 사용된 633nm의 레이저 파장이 기존에 사용되었던 514nm보다 분해능과 분해속도가 뛰어났으며 검출된 Wavenumber의 영역도 대부분 일치한다. 하지만 Akaganeite의 경우 가장 큰 감도에서 peak의 차이와 Hematite, Magnetite에서 나타난 새로운 peak의 발생은 파장의 변화에 따른 것으로 파악되며 이에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3. 표준 철 부식물 분석결과 8건의 표준 Raman Data를 확보하였으며 추가적인 연구를 통하여 더 많은 표준 Data를 확보할 예정이다. 또한 철제유물에 생성된 부식화합물을 미량 채취하여 표준 Data와 비교실험이 진행 중이다.

4. 철제유물 부식물에서 각각의 부식화합물을 분리할 수 있는 기초적인 연구로 물질의 구조분석에 있어 미세한 부분이나 시료의 양이 매우 적을 경우 Raman Micro-Spectroscopy 분석의 활용도가 높을 것으로 판단된다.

사사

본 연구는 국립문화재연구소의 지원을 받아 “문화유산 융복합연구(R&D)” 사업의 일환으로 이루어졌다.

참고문헌

- 국립문화재연구소, 2009. 금속문화재 보존, pp. 10-11.
- 배정숙, 2005. “NdBa₂Cu₃O_{7-δ} 박막 제작 조건과 물성간 관계 연구” 이화여자대학교 대학원 물리학과. 6-8.
- 이수노, 주재범, 2001. 라만 분광법을 이용한 고 분 자 분 석 . Polymer Science and Technology, Vol. 12, No. 2, April.
- 유재은, 이재성, 박형호, 2010. “철제유물에 생성된 부식화합물 분석 조사”. 한국 문화재 보존과학회 제32회 추계 국제학술대회.
- 유재은, 이재성, 박형호, 2010. 철제유물에 생성된 부식화합물 특성 및 분석조사. 문화재과학기술지 Vol. 9, No. 1, 59-76.
- 전익환, 2005. 출토 철제유물의 부식생성물 연구. 용인대학교 예술대학원 석사학위 논문, 1-7.
- 정영규, 2008. 공초점 라만 마이크로분광법과 고분자소재 분석. Polymer Science and Technology, Vol. 19, No. 5, October.
- 최민경, 1997. YBa₂(Cu_{1-x}Ni_x)₃O_{7-δ} 단결정의 Raman 연구. 이화여자대학교 대학원 물리학과, 6-8.
- 최은미, 1998. Sm_{2-x}Cu_xCuO₄에 대한 라만 분광학 연구. 이화여자대학교 대학원 물리학과, 6-7.
- Racco Mazzeo, 2005. 덕흥리 고분벽화의 과학적 조사. 국립문화재연구소 고구려 고분벽화 보존 국제세미나.
- Bouchenit, N et al, 1989, 「Passivity of iron and iron alloys studied by coltometry and Raman spectroscopy」 『Mat. Sci. Forum, 44&45』 51-62.
- David A Scott And Gerhard Egert, 2009, 『Iron and Steel in Art : Corrosion Col-orants, Conservation』, Archetype Publications, London.
- Delphine Neff et al, 2004, 「Structural characterization of corrosion products on archaeological iron : an integrated

- analytical approach to establish corrosion form」 『Journal of Raman Spectroscopy, Vol.35』 739-745.
- Delphine Neff et al, 2006, 「Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study」 『Journal of Raman Spectroscopy, Vol.37』 1228-1237.
 - Kenny Ståhl et al, 2003, 「On the akaganeite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts」 『Corrosion Science, 45』 pp. 2563-2575.
 - L. Andrew Lyon et al, 1998, 「Raman Spectroscopy」 『Anal. Chem., 70』 341-36.
 - Ludovic Bellot-Gurlet et al, 2009, 「Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media」 『Journal of Nano Research, Vol. 8』 147-156.
 - Quanyu Wang, 2007, 「An Investigation of Deterioration of Archaeological Iron」 『Studies in Conservation, 52』 125-134.
 - R.J.H CLARK, 2007, 「The scientific investigation of artwork and archaeological artefacts : Raman microscopy as a structural, analytical and forensic tool」 『Appl. Phys., A89』 833-840.
 - R. M. Cornell, U. Schwertmann, 2003, 「The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Use」 WILEY-VCH.
 - Solenn Reguer et al, 2007, 「Deterioration of iron archaeological artefacts: Micro Raman investigation of Cl-containing corrosion products」 『Journal of Raman Spectroscopy, Vol.38』 389-397.
 - Thierry, D et al, 1988, 「In situ Raman spectroscopy combined with X-Ray photoelectron spectroscopy and nuclear microanalysis for studies of anodic corrosion film formation on Fe-Cr single crystals」 『J. Electrochem. Soc, 135』 305-310.