

## 수산화철과 산화철의 뫼스바우워 및 라만특성 연구

오 세 진\* · 이 성 수\*\*

\*충북 청원군 주성대학 음향전자기기학과, \*\*충북 청주시 서원대학교 정보통신공학과

### Studying the properties of iron oxides using Mössbauer and Raman spectroscopies

Sei Jin Oh\* and Seung-Soo Lee\*\*

\*Department of Acoustics Electronics Engineering, Ju-Seong College, NaeSu-Eup  
ChengWon-Gun, ChungBuk, 363-794

\*\*Department of Information and Communication Engineering, Seo-Won University,  
SangDang-Gu, ChengJu-Si, ChungBuk, 360-742

Characterization of the iron oxide and hydroxide calibration phases has been made using Mössbauer and Raman spectroscopies. At room temperature,  $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and ( $\beta$ -FeOOH and/or  $\gamma$ -FeOOH) can be uniquely identified using Mössbauer spectroscopy.  $\beta$ -FeOOH and  $\gamma$ -FeOOH can be uniquely separated from the Mössbauer spectrum at the low temperature. The characterization of iron oxide phases obtained using these spectroscopies can be applied to analysis of corrosion products formed on different steels and in different atmospheric environments.

**Keywords :**  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mössbauer analysis, Raman analysis, steel corrosion

### 1. 서 론

철의 부식으로 인한 철 구조물의 붕괴는 커다란 산업재해로 이어져서 인적 피해의 원인이 될 수 있다. 따라서 철 구조물의 부식 발생을 방지 또는 억제하기 위하여 철의 부식생성물에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다.<sup>1-6)</sup> 대체로 부식생성물에 관한 연구는 전기화학적 방식에 의해 부식속도(corrosion rate)와 질량감소(mass loss)들에 대한 조사에만 초점을 맞춰 온 것이 사실이다.<sup>4)</sup> 그러나 전기화학적 방식을 이용하여 부식생성물의 형성이나 상변환

(phase transformation) 과정을 조사하기에 다소간 어려운 점이 존재한다. 그러나 이들에 대한 고찰은 매우 중요한 의미를 가지게 된다. 왜냐하면 철의 부식을 방지 또는 억제를 극대화하기 위해서는 각 부식생성물 상들이 갖는 고유특성이 조사되어야 하기 때문이다. 이들에 대한 조사결과가 부식속도 또는 질량감소량 변화와 같은 전기화학적 결과들의 원인이 될 수 있으며, 이들 결과만으로도 철의 부식 및 부식에 강한 철강의 설계에 충분히 이용할 수 있기 때문이다.

부식생성물 상들의 형성거동을 이해하기 위하여

여러 가지 분석 방법을 이용할 수 있지만, 대부분의 분석은 정성적으로 이루어진다. 그러나 피스바우워 분광기법은 부식생성물 상들의 형성거동을 정량적으로 분석(2%이내의 오차 범위에서)할 수 있도록 한다.<sup>5-6)</sup> 그러나 부식생성물의 형성층을 조사하기 위해서는 피스바우워 분광기보다 라만 분광기가 적합할 것이다.<sup>1-3)</sup> 왜냐하면, 광학 현미경 기능을 이용하여 부식생성물의 형성층을 시각적으로 볼 수 있으며, 각 형성층의 상분석을 라만분광기를 통하여 수행할 수 있기 때문이다. 만약 피스바우워와 라만 분석을 동시에 수행할 경우에 부식생성물의 형성에 대한 정확한 분석이 가능해질 것이다. 따라서 본 연구에서는 부식생성물의 형성과정을 조사하는데 기초가 되는 순수한 수산화철과 산화철 상들의 피스바우워와 라만특성들을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

철강의 표면에 자주 형성되는 3종류의 순수한 수산화철( $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH)과 3종류의 산화철( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)을 투과형 피스바우워 분광기법을 이용하여 피스바우워 스펙트럼들을 상온(300K)과 저온(액체질소온도, 77K)에서 기록하였다. 여기서 분석결과와 신뢰도를 높이기 위하여 최소 99%의 순도를 갖는 시료들을 사용하였다. 이들 스펙트럼들을 트랜스미션 인테그럴 방법으로 피팅(fitting)하여 각 상들에 대한 피스바우워 특성들을 결정하였으며, 각 상들의 상온과 저온 피스바우워 특성을 비교하였다.

이들 시료들은 헬륨-네온(He-Ne)을 레이저 소스(source)로 하는 라만 분광기를 이용하여 라만특성을 조사하였다. 이 때 라만 분광기의 출력파위가 지나치게 높으면  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 레이저에서 공급되는 열로 인하여  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상변환되기 때문에 출력을 시료의 종류에 따라서 조정하였다. 이와 같이 순수한 수산화철/산화철 상들에 대하여 얻어진 라만 스펙트럼들이 상업용 피팅 프로그램에 의해 피팅한 후, 그들의 라만 특성을 결정하였다.

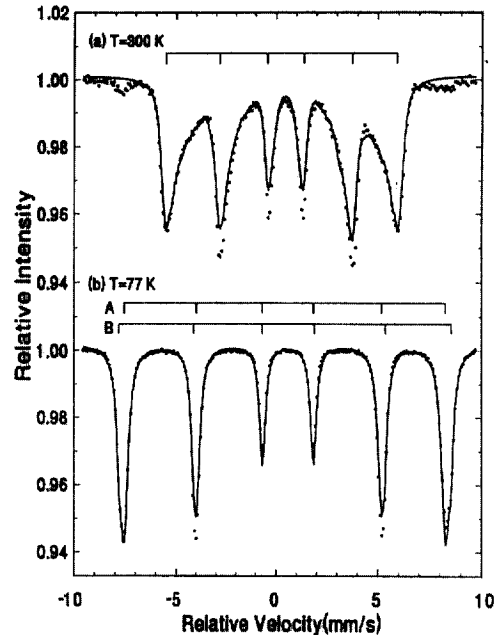


Fig. 1. Mössbauer spectra of  $\alpha$ -FeOOH recorded at (a) 300K and (b) 77K

## 3. 실험결과 및 논의

### 3.1 피스바우워 분석

$\alpha$ -FeOOH(goethite) : 상온에서의 피스바우워 스펙트럼이 자기적 성질을 나타내는 6개의 피크로 구성된 섉스텍(sextet)으로 구성되어 있음을 그림1에서 볼 수 있다. 각 피크들의 모양은 비대칭적이며, 특히 피크의 안쪽이 심하게 대칭으로부터 벗어나 있음을 알 수 있다. 그 이유는 본 시료들을 구성하는 입자들의 크기가 벌크(bulk)크기로부터 다양하기 때문이다. 즉 입자들의 크기가 달라지면(벌크 크기 이하에서) 리랙세이션 시간(relaxation time)이 달라지게 되고, 이는 초미세자기장 값의 변화로 이어지기 때문이다.<sup>7)</sup> 따라서 본 스펙트럼은 하나의 섉스텍으로 피팅되기 보다는 여러 개의 섉스텍으로 이루어진 자기장 분포법에 의해 해석되었다(표1). 저온에서는 온도에 따른 리랙세이션 시간의 변화에 의해 입도가 작은 입자도 벌크크기의 초미세자기장 값을 가지게 된다.<sup>7)</sup> 따라서 저온에서 얻은 스펙트럼은 대칭적이며, 명확한(sharp) 피크의 형태를 보

Table 1. Hyperfine parameters of the six iron oxides often found as corrosion products, at 300K and 77K.

Oxide	300K				77K				Ref.
	$\delta$ (mm/s)	2E(mm/s)	$B_{hf}$ (kOe)	Rate	$\delta$ (mm/s)	2E(mm/s)	$B_{hf}$ (kOe)	Rate	
$\alpha$ -FeOOH(A)	0,35	-0,24	356 *	23,4	0,49	-0,24	507	18,0	8
$\alpha$ -FeOOH(B)					0,47	-0,24	492	82,0	
$\beta$ -FeOOH(A)	0,37	0,96	0	45,0	0,51	-0,15	466 *	15,1	9
$\beta$ -FeOOH(B)	0,37	0,56	0	55,0	0,51	-0,30	435 *	11,3	
$\gamma$ -FeOOH(A)	0,37	0,94	0	43,0	0,51	0,92	0	43,0	10
$\gamma$ -FeOOH(B)	0,37	0,57	0	57,0	0,51	0,56	0	57,0	
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	-0,20	511	100	0,48	0,38	543	100	10
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A)	0,30	0	503	31,6	0,48	0	529	31,0	11
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B)	0,35	0	491	68,4	0,43	0	512	69,0	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A)	0,28	-0,02	491	39,3	0,47	-0,05	522	20,0	12
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B1)	0,66	0	460	60,7	0,81	-0,42	499	31,9	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B2)					0,34	0	513	42,8	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B3)					1,27	2,14	344	5,3	

$\delta$  : isomer shift with respect to  $\alpha$ -Fe,

2E : quadrupole splitting,

$B_{hf}$  : magnetic field,

\* : the most intense magnetic field due to magnetic field distribution

여준다(그림1). 그리고 결정성이 다른 두 개의 사이트(site)로 구성되어 있음을 보여주었다(표1).

$\beta$ -FeOOH(akaganeite) : 본 시료는 상온에서 자기적 성질을 갖지 않는다. 이는 피스바우워 스펙트럼이 섹스텝이 아닌 더블렛(doublet, 두 개의 피크로 구성됨)으로 나타나고 있기 때문이다(그림2). 그리고 결정성이 다른 두 개의 사이트로 구성되어 있으며, 이들은 같은 이성질체 이동( $\delta$ , Isomer Shift) 값(0,37mm/s) 값을 가지고 있지만 사중극자분열(2E, Quadrupole Splitting) 값은 각각 0,96mm/s와 0,56mm/s로 다르다. 이들에 대한 비율은 45:55로써 서로 유사함을 알 수 있었다(표1). 그리고 저온에서의 스펙트럼은 비자성 물질을 의미하는 더블렛에서 섹스텝으로 바뀌었음을 보여준다(그림2). 그 이유는 액체질소 온도(77K)가 본 시료의 넬온도(Neel Temperature)인 290K보다 낮아서 자기적 성질을 갖기 때문이다.

$\gamma$ -FeOOH(lepidocrocite) : 본 시료도  $\beta$ -FeOOH처럼 상온에서 비자성적 물질을 의미하는 더블렛으로 이루어져 있음을 그림3에서 볼 수 있다. 그리고

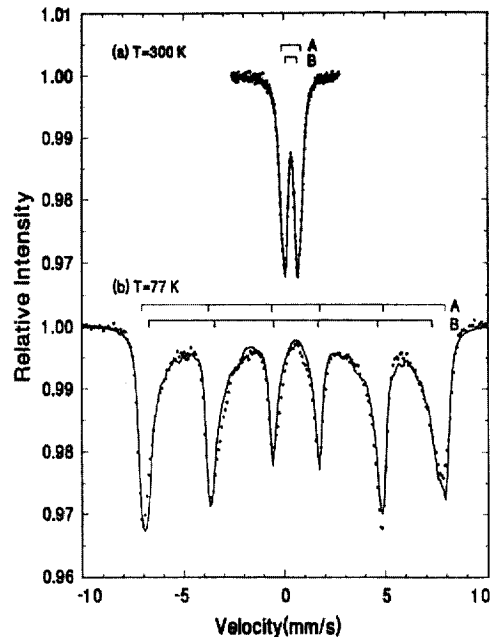


Fig. 2. Mössbauer spectra of  $\beta$ -FeOOH recorded at (a) 300K and (b) 77K

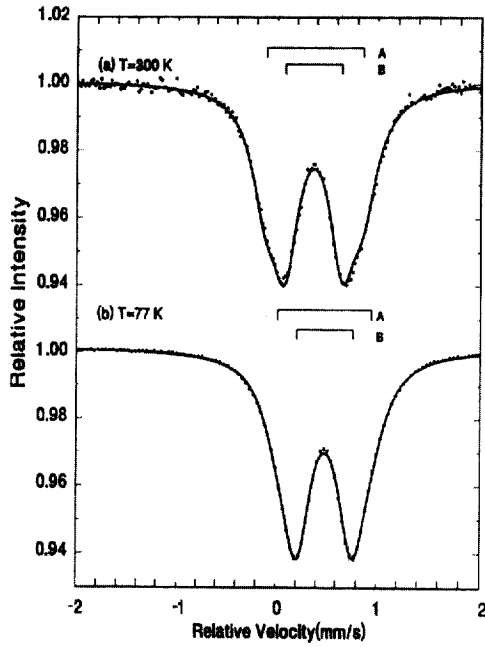


Fig. 3. Mössbauer spectra of  $\gamma$ -FeOOH recorded at (a) 300K and (b) 77K

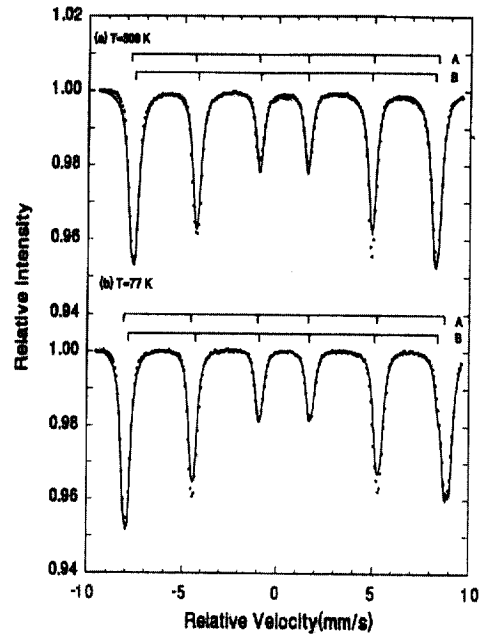


Fig. 5. Mössbauer spectra of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recorded at (a) 300K and (b) 77K

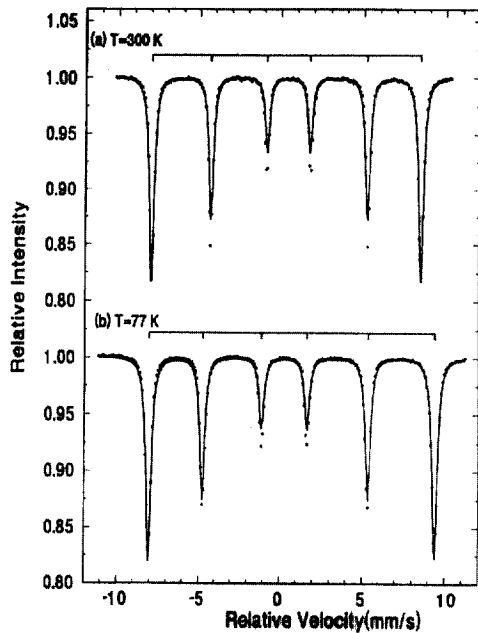


Fig. 4. Mössbauer spectra of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recorded at (a) 300K and (b) 77K

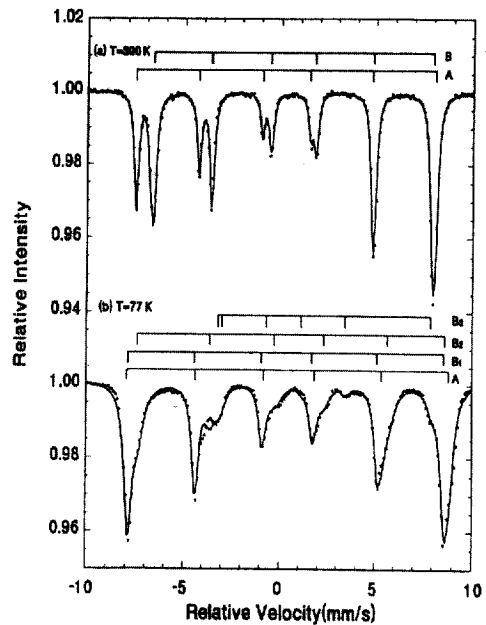


Fig. 6. Mössbauer spectra of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> recorded at (a) 300K and (b) 77K

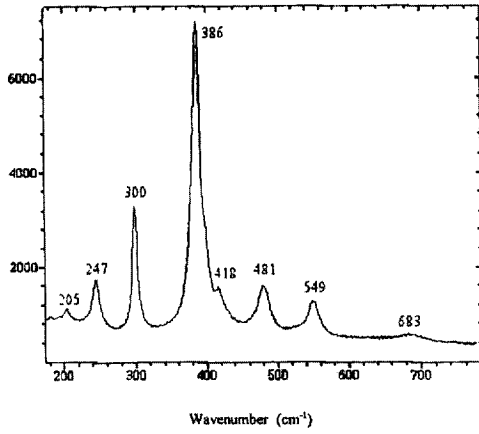
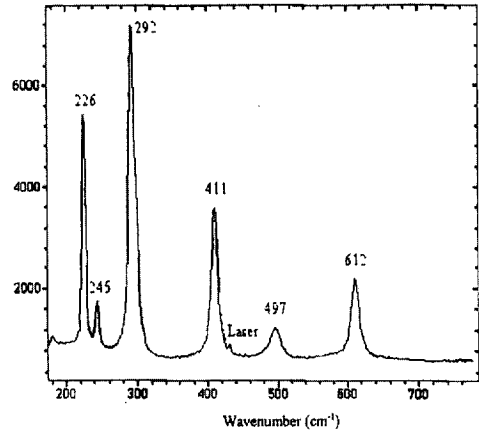
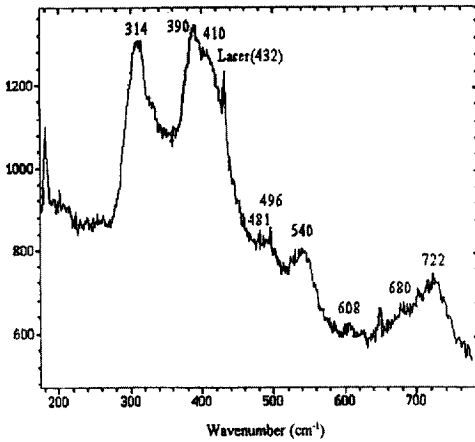
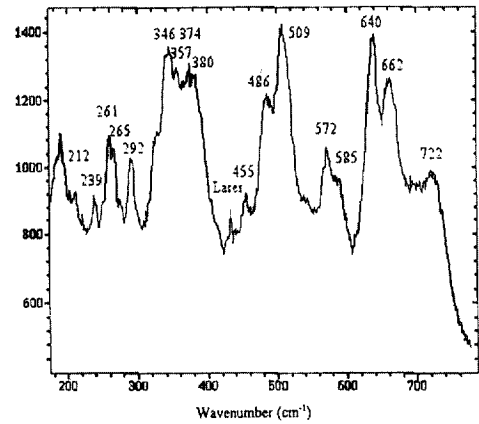
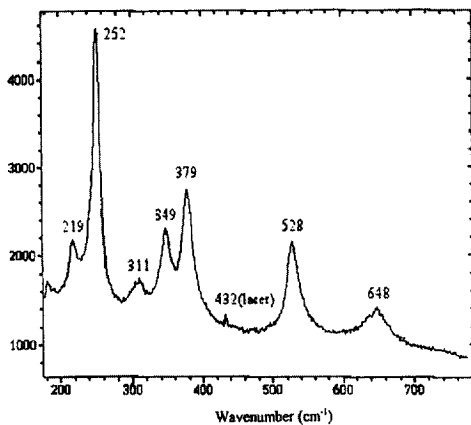
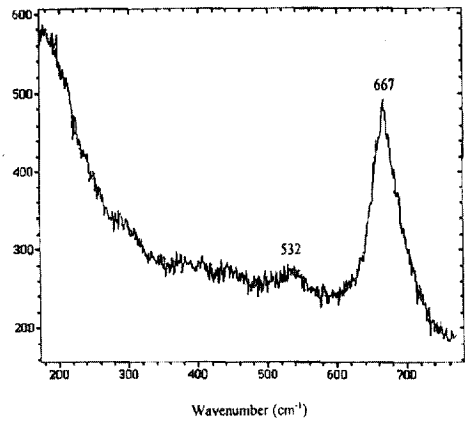
Fig. 7. Raman spectrum of  $\alpha$ -FeOOHFig. 10. Raman spectrum of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fig. 8. Raman spectrum of  $\beta$ -FeOOHFig. 11. Raman spectrum of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fig. 9. Raman spectrum of  $\gamma$ -FeOOHFig. 12. Raman spectrum of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Table 2. Raman wavenumbers for six iron oxide phases probed in this study\* and given in the references\*\* listed.

Oxides	Wavenumbers (cm <sup>-1</sup> )*	Published wavenumbers (cm <sup>-1</sup> )**	Ref.
$\alpha$ -FeOOH	205, 247, <u>300</u> , <b>386</b> , 418, 481, 549	245, 300, <b>390</b> , 420, 480, 550, 685	13
		248, <b>303</b> , <b>397</b> , 485, 554, 680, 1002, 1120	14
		245, 300, <b>390</b> , 485, 550, 675	15
$\beta$ -FeOOH	<u>314</u> , <b>380</b> , 549, 722	<b>310</b> , <b>386</b> , 497, 538, 723	16
		<b>310</b> , <b>385</b> , 415, 480, 535, 615, 675, <b>725</b>	15
$\gamma$ -FeOOH	219, <b>252</b> , 311, 349, <u>379</u> , 528, 648	<b>255</b> , 380, 528, 654, 1054, <b>1307</b>	16
		252, 380, 660	17
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>226</u> , 245, <b>292</b> , 411, 497, 612	<b>227</b> , 245, <b>293</b> , 298, <b>414</b> , 501, 612	16
		<b>225</b> , 245, <b>295</b> , <b>415</b> , 500, 615, 1320	15
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>381</u> , 486, <b>670</b> , <u>718</u>	265, 300, 345, 395, 515, <b>645</b> , <b>670</b> , <b>715</b> ,	18
		1440	14
		350, 505, <b>660</b> , <b>710</b> , 1425	14
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	532, <b>667</b>	616, <b>663</b>	18
		298, 319, 418, 550, <b>676</b> , 1322	13

**bold** : strongest peak in spectrum,

underlined : next strongest peak in spectrum

결정성이 다른 두 개의 사이트로 구성이 되었음을 알 수 있었다. 그들의 이성질체 이동값은 0.37mm/s로 서로 동일하였으나, 사중극자 분열값은 0.94mm/s와 0.57mm/s로 다른 값을 보여 주었다(표1). 그들 사이의 비율은 43:57로 나타났다(표1). 저온에서 얻은 스펙트럼의 경우도 상온에서와 마찬가지로 더블렛으로 나타나고 있다(그림3). 이는 액체질소 온도가 아직도 낮은도(약60K)에 미치지 못하기 때문이다. 그러나 두 사이트의 이성질체 이동값(0.51mm/s)들은 상온에 비하여 감소하였으나 사중극자분열값은 동일하게 나타나고 있다.

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite) : 본 시료는 상온과 저온 모두에서 반강자성(antiferromagnetic) 물질로써 피스바우워 스펙트럼상에서 섹스텝으로 나타나고 있다<sup>7)</sup>(그림4). 그리고 다른 시료들과는 달리 단일 결정상으로부터 구성되어 있음을 알 수 있다. 왜냐하면 본 스펙트럼들이 하나의 서브스펙트럼(subspectrum)으로만 피팅되었기 때문이다. 상온과 저온에서의 피스바우워 파라미터를 살펴보면, 이성질체 이동값은 0.37mm/s, 0.48mm/s, 사중극자분열값은 -0.20mm/s, 0.38mm/s 그리고 초미세자기장은 511kOe, 543kOe으로 각각 나타났다(표1).

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(maghemite) : 상온과 저온 스펙트럼을 살펴보면(그림5), 모두 자기적 성질을 갖는 섹스텝으로 구성되어 있다. 그리고 테트라히드랄(tetrahedral) 결정성을 보이는 사이트A와 옥타히드랄

(octahedral) 결정성을 보이는 사이트B등 두 개의 결정성 구조로 이루어져 있었다.<sup>7)</sup> 두 사이트들의 이성질체 이동값과 사중극자분열값은 유사 또는 동일한 반면에, 초미세자기장 값은 서로 상이함을 보여 주었다(표1). 여기서 사중극자분열값이 0인 것은  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분자의 전자구름이 구대칭으로 분포하고 있음을 의미한다.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetite) : 본 시료는 상온과 저온 모두에서 페리마그네틱 물질로써 피스바우워 스펙트럼 상에서는 섹스텝으로 나타나고 있다(그림6). 결정구조는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>처럼 테트라히드랄(tetrahedral) 결정성을 보이는 사이트A와 옥타히드랄(octahedral) 결정성을 보이는 사이트 B 등 두 개의 결정성 구조로 이루어져 있었다.<sup>7)</sup> 그러나 저온에서는 사이트 B가 다시 세 개의 서브스펙트럼으로 분열되어 있다. 이는 액체질소온도가 벌웨이 온도(Verwey temperature)보다 낮기 때문에 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조가 어긋나면서 그 구조가 복잡해지기 때문이다.<sup>7)</sup>

이처럼 철강의 부식에서 자주 나타나는 부식생성물들의 피스바우워 특성을 살펴보면, 상온에서의  $\beta$ -FeOOH와  $\gamma$ -FeOOH 특성들은 구별할 수 없을 정도로 유사하다. 이는 상온에서 피스바우워 분석에서 이들을 구별할 수 없다는 것을 의미한다. 그러나 액체질소온도에서  $\gamma$ -FeOOH는 더블렛으로 남아 있는 반면에,  $\beta$ -FeOOH는 자기적 성질을 갖는 섹스텝으로 바뀌기 때문에 이들에 대한 구별이 가능하게 된

다. 따라서 상온과 저온에서의 피스바우워 분석을 수행하게 되면, 여러 가지 상들로 혼합된 부식생성물에 대해 정확한 정량분석이 가능하게 된다.

### 3.2 라만분석

6개의 부식생성물 상들에 대한 라만 스펙트럼들이 그림 7 - 12에 나타나 있으며, 각 상들의 피크 위치가 표 2에 표시되어 있다. 여기서 각 상에서 가장 강한 피크는 굵은 글씨로 표시되어 있으며, 두번째로 강한 피크는 밑줄로 표시하였다. 이들 분석결과들은 참고문헌에 나타나고 있는 피크 위치들과 잘 일치하고 있음을 보여준다. 그러나  $\gamma$ -FeOOH의 경우에는  $219\text{cm}^{-1}$ ,  $311\text{cm}^{-1}$ 과  $349\text{cm}^{-1}$ 의 피크들이 본 연구에서 추가적으로 규명되었다. 이는 본 연구에 사용된 라만분광기의 분해능이 우수하기 때문이었다. 이처럼 각 상들의 라만 분석결과를 보면, 모든 상들의 스펙트럼이 서로 상이함을 알 수 있다. 이는 부식생성물의 상분석을 가능하게 할 뿐만 아니라, 철강 표면에 형성된 부식생성물의 형성층 조사에 활용될 수 있음을 보여주는 것이다.

## 4. 결 론

부식생성물 상들의 피스바우워 및 라만특성에 대한 결과를 표 1과 2에 나타내었다. 특히 상온에서 비자성 물질인  $\beta$ -FeOOH와  $\gamma$ -FeOOH를 제외한 자기적 성질을 갖는 모든 상들의 피스바우워 특성이 상이하었다. 그리고 저온에서  $\beta$ -FeOOH가 자성물질로 전환됨에 의하여  $\gamma$ -FeOOH와 구별이 가능하였다. 따라서 이들에 대한 피스바우워 특성은 부식생성물의 정량적 분석에 활용이 가능할 것이다. 라만특성의 경우도 모든 상들의 스펙트럼이 서로 상이하기 때문에, 이를 부식생성물의 상분석 및 형성층 조사에 활용할 수 있을 것이다.

## References

1. M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nahano and T. Misawa, *Corr. Sci.*, **36**, 283 (1994)
2. T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, *Corr. Sci.*, **14**, 279 (1974)

3. M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa and H.E. Townsend, in Proc. 13th Int. Congress on Corrosion, Clayton, Australia (1996)
4. H.E. Townsend, and J.C. Zoccola, ASTM STP 767, Philadelphia, PA ASTM, 45 (1982)
5. S. J. Oh, D.C. Cook and H.E. Townsend, *Hyperfine Interactions*, **3C**, 84 (1998)
6. S. J. Oh, S. S. Lee, S. W. Lee and I. S. Kim, *this Journal*, **29**, 284 (2000)
7. R.M. Cornell and U. Schwertmann in The Iron Oxide (Weinheim New York) p. 115 (1996)
8. L. H. Bowen, E. De Grave and R.E. Vandenberghe in: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, Vol. 1, ed. G.J. Long (Plenum Press, New York) p. 115 (1993)
9. A. Meagher, Q.A. Pankhurst and D.P.E. Dickson, *Hyperfine Interactions*, **28**, 533 (1986)
10. D. Rezel and J.M.R. Genin, *Hyperfine Interactions*, **57**, 2067 (1990)
11. E. Murad and J. H. Johnston in: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 2, ed. G.J. Long (Plenum Press, New York) p. 507 (1987)
12. S.C.F. Au-Yeung, G. Denes, J.E. Greedan, D.R. Eaton and T. Birchall, *Inorg Chem.*, **23**, 1513 (1984)
13. T. Ohtsuka, K. Kubo and N. Sato, *Corrosion*, **42**, 476 (1986)
14. J. Dunnwald and A. Otto, *Corrosion Science*, **29**, 1167 (1989)
15. T. Ohtsuka, *Materials Transactions JIM*, **37**, 67 (1996)
16. N. Boucherit, P. Delicher, S. Joiret and A. Hugot-Le Goff, *Materials Science Forum*, **51**, 44 (1989)
17. D. Thierry, D. Persson, C. Lyegraf, D. Delichere, S. Joiret, C. Pallotta and A. Hugot-Le Goff, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 305 (1988)
18. R.J. Thibreau, C.W. Rrown and R.H. Heidersbach, *Applied Spectroscopy*, **32**, 532 (1978)