

현미경 분석을 위한 Clinker 시편 제작

이청수* · 조인성
 <성신양회 단양공장>

1. 서 론

그동안 clinker의 현미경분석은 공정이력 분석에 있어 가장 신뢰성 있는 방법임에도 불구하고 시편제작상의 소요시간이 길고, 섬세한 숙련도를 요구하며 관찰결과의 수치화가 어렵다는 점 때문에 그 이용도가 낮았었다. 또 한편으로는 clinker 해석에 대한 연구는 활발히 이루어지면서도 위에서 언급한 단점들을 극복하고자 하는 노력은 부분적인 개선 정도에 만족하는 수준이었다. 이와 같은 이유 때문에 지금까지 현미경 분석은 연구목적을 위한 분석이 주가 되어 왔었다.

이와 같은 문제점들을 극복하고 당일 분석 시스템을 구축하여 생산 공정에 바로 반영하기 위해 최초 샘플 채취부터 최종 분석까지의 시간을 5시간 안으로 줄였다(8개의 시편 제작 기준). 동시에 시편 분석상의 오차와 편차를 최소한으로 줄이는 방법도 검토하여 보았다.

2. 시편 제작

2.1 Sampling

Sampling은 대표 시료를 선정하는 과정으로서 모든 분석에 있어 가장 중요한 과정이다.

Table 1. Clinker Sampling

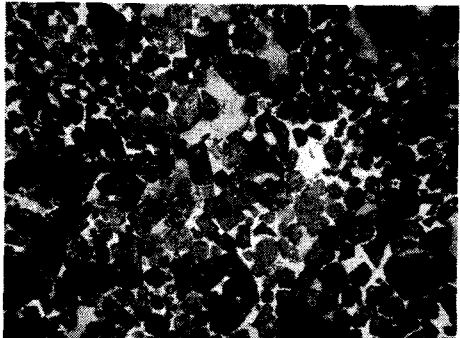
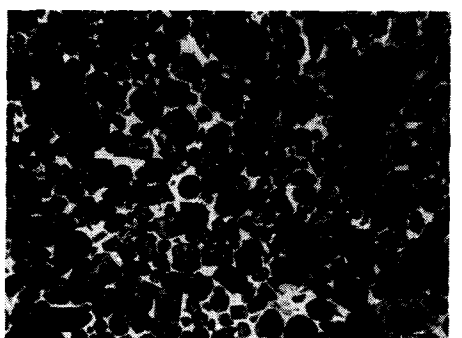
Sample time		Sampling Method
1차	00:30	용중, F/L 실험 후 2kg정도씩 시료 채취, 채취한 시료들은 mixing 과정을 거쳐 crushing된 후 분취과정을 거친다
	03:30	
	06:30	
2차	08:30	
	11:30	
	14:30	
3차	16:30	
	19:30	
	22:30	

Table 1에서와 같이 당사에서는 하루 9번(교대별 3번씩)시료 채취를 하고 있으며 grab sample 방식을 통해 sampling을 하고 있다.

2.2 Mounting 및 Cutting

1) Mounting Resin 비교

Table 2. Descriptions of Ester resin and Epoxy resin

구 분	Epoxy resin	Ester resin
특 징	수축이 거의 없음	일반 목공 도장용 및 공예용품
가 격	비싸다	싸다
색 상	투명	연한 분홍색
강 도	강하다	약하다(문제점)
경화시간	느리다(약 8시간)	빠르다
현미경 사진	 <p><0.5%NH₄Cl Etching></p>	 <p><0.5%NH₄Cl Etching></p>

2) Ester resin의 온도에 따른 경화 비교

Table 3. Ester resin : Ester hardener = 100 : 1

온도 \ 시간	20분	30분	40분	60분
20℃	경화 안됨	좌동	약간 경화	좌동
30℃	상동			
40℃	경화안됨	좌동	부분경화	경화됨
53℃	상동			


Table 4. Ester resin : Ester hardener = 100 : 2


온도 \ 시간	10분	20분	25분	35분
20℃	-	-	-	미경화
30℃	상동			
40℃	부분경화	좌동	완전경화	
53℃	상동			


Table 3과 4는 Ester Hardener의 첨가 비율 정도를 나타내는 것으로 0 ~ 40℃ 정도의 온도에서 clinker 에 대한 열적인 영향은 없었다. 에스테르 수지 : 불포화 수지 경화제 = 100 : 2 와 40℃, 25분이 가장 안정된 경화 상태를 나타내었다.

3) Mounting 및 Cutting

- ㉠ 비이커에 에스테르수지 : 경화제 = 100 : 2 비율로 혼합
 ※ 약 5분간 스틱으로 충분히 혼합한다

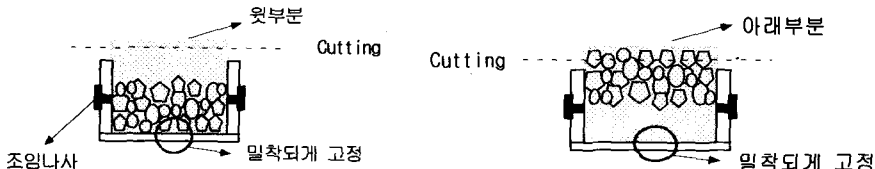
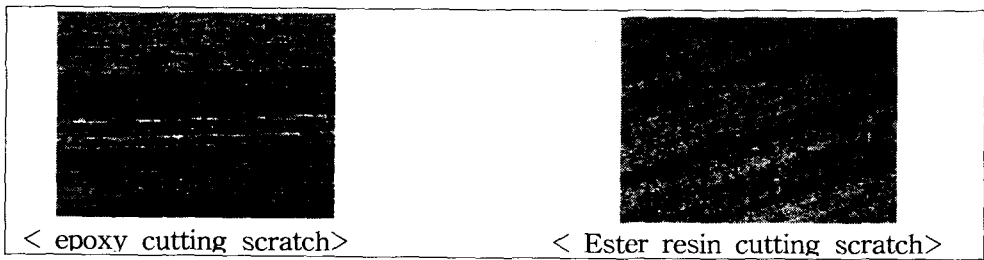
- ㉡ 그림과 같이 Mold Cup의 2/3정도 시료를 채운다.

 Mold Cup(좌) 과 시료를 채운모양(우)
 ※ 바닥에 가볍게 2회 정도 치면서 시료간 공극을 줄인다.

- ㉢ 그림과 같이 ester resin를 1/2정도 채우고 진공펌프를 이용하여 공극을 수지로 채운다.
 ※ 30mm Mold Cup의 경우 개당 10 ~ 12ml정도의 수지가 들어감

 Ester resin를 1/2정도 채운모양

- ㉣ 그림과 같이 수지를 거의 가득 채운다
 ※ 진공펌프를 사용하지 않는다.

 Ester resin를 가득 채운모양

- ㉤ 드라이오븐에(45℃) 약 30 분정도 넣어준다

㊤ 그림과 같이 아래 부분을 밀착하여 윗부분을 Cutting하고 Cutting된 윗부분을 다시 밀착하고 시료가 있는 아래 부분을 Cutting한다.
 ※ 양쪽부분을 Cutting하는 이유는 Grinding시 편심을 줄이기 위해서임.
 (편심이 생기면 다시 cutting한다.)

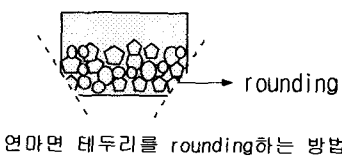



2.3 Grinding

시편연마의 첫 단계는 grinding이다. 정확한 grinding은 앞서의 과정에서 발생한 손상 또는 변형된 표면을 제거하는 과정이다. Grinding은 Plane Grinding과 Fine Grinding의 두 단계로 이루어진다.

1) Plane Grinding

㉠ Grinder를 이용하여 수작업으로 그림과 같이 아랫부분 연마면 테두리를 rounding 처리한다.(SiC-Paper grit 320 사용)
 ※ Grinding시 진동 및 들림 현상 발생으로 인한 편심방지

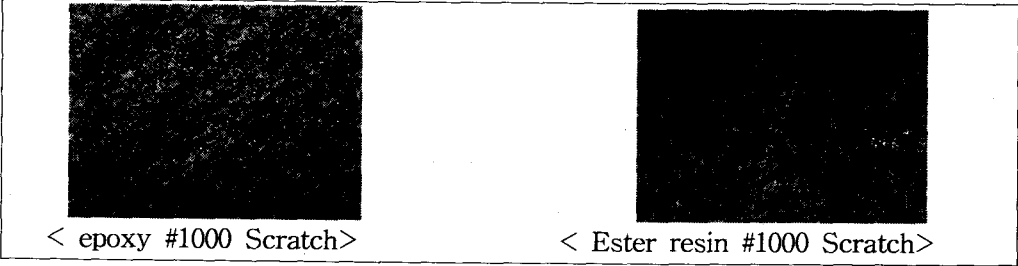


㉡ 1차 Grinding (자동)
 ※ 윤활제 : 에탄올, rpm : 100, load : 750gf, Grit No : #500
 ※ 시간 : 10분정도 (동일한 Size의 흙만 남으면 종료)



㉔ 2차 Grinding (자동)
 ※ 윤활제 : 에탄올, rpm : 100, load : 750gf, Grit No : # 1,000
 ※ 시간 : 10분정도 (동일한 Size의 흙만 남으면 종료)
 ※ 주의 : ㉑ Load 및 시간은 SiC-Paper의 마모 정도에 따라 조절한다.
 ㉒ Grinding 자동 작업 시 편심이 발생할 경우 수작업으로 보완한다.

㉕ 각 단계가 끝날 때 마다 초음파 세척을 한다.

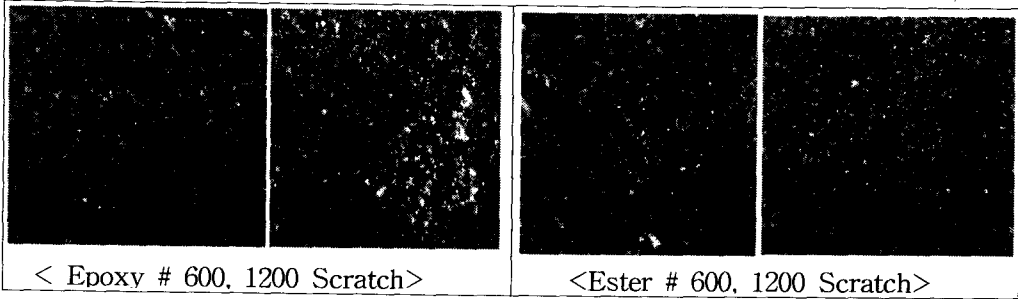


2) Fine Grinding

㉖ 유리판을 이용한 Grinding 1 (수작업)
 ※ 윤활제 : 에탄올, SiC-Powder : #600
 ※ 방법 : 8자로 연마, 각 방향 20회씩

㉗ 유리판을 이용한 Grinding 2 (수작업)
 ※ 윤활제 : 에탄올, SiC powder : #1,200
 ※ 방법 : # 600 작업과 동일
 ※ 주의 : 유리판 Grinding작업 시 편심이 발생 할 경우 연마횟수를 늘린다.

㉘ 각 단계가 끝날 때 마다 초음파 세척을 한다.



2.4 Polishing

Polishing은 Grinding단계에서 발생된 여러 가지 scratch를 제거하는 것을 의미하며, Polishing 후에는 바로 현미경에서 관찰이 가능하도록 마무리 되어야 한다. Polishing은 연마제와 함께 각기 다른 탄

성을 가진 연마천 위에서 실행된다. 연마제는 clinker의 수화반응을 고려하여 부드러운 wax와 diamond가 결합되어 연마천에 쉽게 사용할 수 있는 $3\mu\text{m}$ 와 $1\mu\text{m}$ paste을 쓴다.

1) Clinker Polishing에 사용되는 대표적인 연마천의 종류

Table 5. Kind of Polishing-Cloth

Name	Hardness	Resilience (Cloth Character)	Application
연마천-H	Hard	Medium (Woven Silk)	· 연마제로 6,3, $1\mu\text{m}$ Diamond Paste사용. · 도료, 수지, 기공 있는 금속 또는 기공이 없는 금속의 Fine Grinding이나 Polishing에 적합.
연마천-S	Soft	High (Woven Wool)	· 연마제로 6,3, $1\mu\text{m}$ Diamond Paste사용. · 기공있는 금속 또는 기공이 없는 금속의 Polishing 이나 Final Polishing에 적합.
연마천-VS	Very Soft	Very high (Short Nap)	· 연마제로 1, $1/4\mu\text{m}$ Diamond Paste사용. · Oxide Polishing을 위한 모든 금속의 Final Polishing에 사용

2) $3\mu\text{m}$ Polishing 비교

Table 6. Comparisons of time and load in $3\mu\text{m}$ Polishing-Cloth

구분 Time/Load		$3\mu\text{m}$		
		연마천 H	연마천 S	연마천 VS
40분	1500gf	Grinding에서 발생한 편심을 제거 하지 못함	· 편심이 발생치 않음 · 연마상태 우수	· 편심이 발생치 않음. · 연마상태 우수
	1250gf		상동	상동
	1000gf		· 거의 차이 없으나 연마상태 약간 떨어짐.	· 연마상태 다소 떨어짐.
	750gf		상동	상동
30분	1500gf	상동	· 거의 변화가 없었으나 연마상태 다소 떨어짐	· 연마상태 다소 떨어짐.
	1250gf			
	1000gf			
	750gf			

Table 7. 3 μ m Polishing Photograph

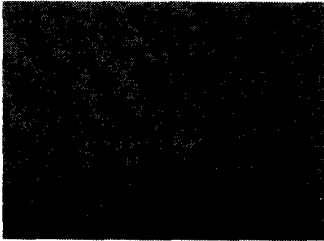
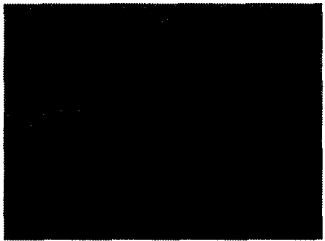
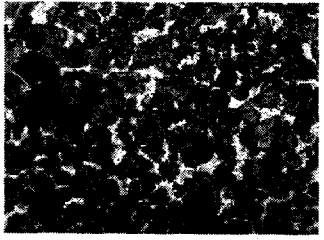
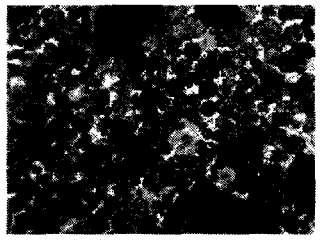
 < Epoxy 3 μ m Polishing Scratch >	 < Ester 3 μ m Polishing Scratch >
 <60분 3 μ m Polishing 연마천-S>	 <40분 3 μ m Polishing 연마천-S>

Table 6, 7은 3 μ m Polishing에서 연마천-S, 시간은 40분, load는 1250gf가 가장 적합함을 보여준다.

3) 1 μ m Polishing 비교

Table 8. Comparisons of time and load in 1 μ m Polishing-Cloth

구분 Time/Load		1 μ m				
		연마천 H	연마천 S	연마천 VS		
40분	1500gf	· 스크래치 없음 · 에칭상태 우수	· 크링커 돌출로 인한 크링커 스크래치 발생 (※크링커 보다 에스테르수지의 경도가 약함)			
	1250gf	상 동				
	1000gf	상 동				
	750gf	· 약간의 스크래치 발생				
30분	1500gf	· 스크래치 없음 · 에칭상태 우수			· 크링커 돌출로 인한 크링커 스크래치 발생 (※크링커 보다 에스테르수지의 경도가 약함)	
	1250gf	상 동				
	1000gf	· 약간의 스크래치				
	750gf	· 부분적인 에칭 · 스크래치 발생				

Table 9. 1 μ m Polishing Photograph



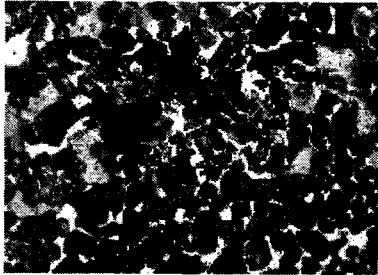
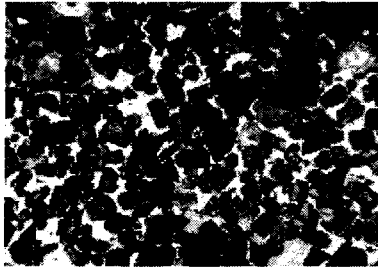
 <p data-bbox="272 678 691 712">< Epoxy 1μm Polishing Scratch ></p>	 <p data-bbox="882 678 1289 712">< Ester 1μm Polishing Scratch ></p>
 <p data-bbox="277 1023 678 1057"><60분 1μm Polishing 연마천-S></p>	 <p data-bbox="882 1023 1289 1057"><40분 1μm Polishing 연마천-S></p>

Table 8. 9는 1 μ m Polishing에서 연마천-H, 시간 30분, load 1250gf 가 가장 적합함을 보여준다.

2.5 Etching

각 결정과 용매와의 화학반응을 통해 색깔의 변화로 그 구조를 관찰하기 위한 방법이다. 일반적으로 Etching액은 대단히 선택적이며 여러 방향을 가진 결정은 서로 다른 정도로 부식되고 결정입계는 결정립보다 빨리 부식되며, 또한 상이한 조직성분은 각각 다른 속도로 부식된다. 그리고 같은 시편이라 할 지라도 소성상태의 차이에 따라 부분적으로 다른 색으로 부식될 수 있다.

Etching solution은 그 종류도 무척이나 다양하다. Aluminate나 Free Lime을 보기 위해서는 Potassium hydroxide 종류나 Sodium Hydroxide 종류가 있고 Silicate을 위한 Nital, HF vapor, Maleic acid, Acetone-water Solution 등등 많은 종류의 Etching solution이 있다. 당사에서는 주로 Silicate 관찰을 위해서는 NH_4Cl 과 Nital Etching을 한다. 다른 기타 결정을 보기 위해서는 Distilled water나 Potassium Hydroxide에 Nital을 첨가하여 쓰기도 한다. Etching solution을 다르게 쓰는 이유는 Image Analyzer로 각 결정의 함량을 정확히 분석해 내기 위함이다.

3. 분 석

1) 촬영 및 저장

Digital 카메라를 이용하여 촬영 후 PC에 저장하여, 필요시 레이저 칼라 프린터를 이용하여 인쇄한다.

2) 분석

선택적인 Etching으로 각 결정을 coloring한 후 Image Analyzer를 이용하여 정량 및 Size를 측정한다.

Table 10. Analysis by Image Analyzer

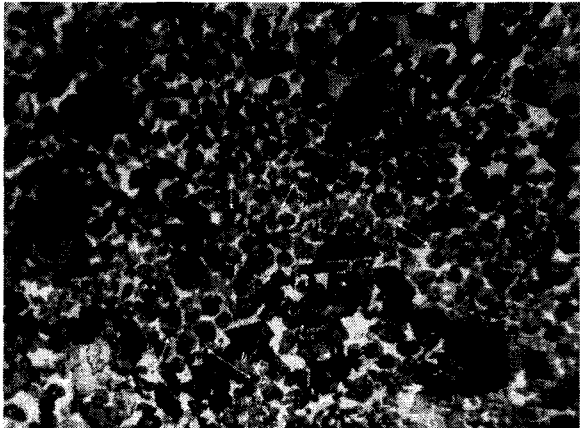
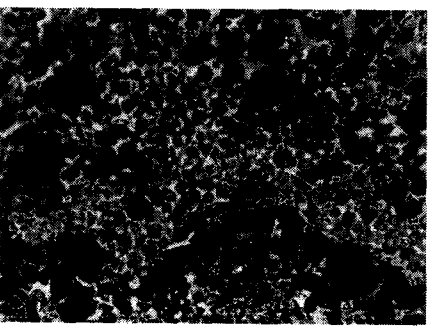
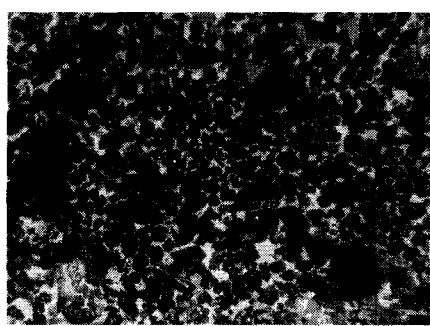
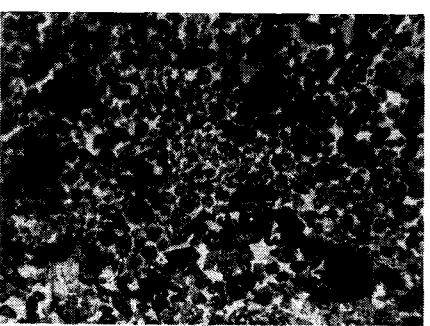
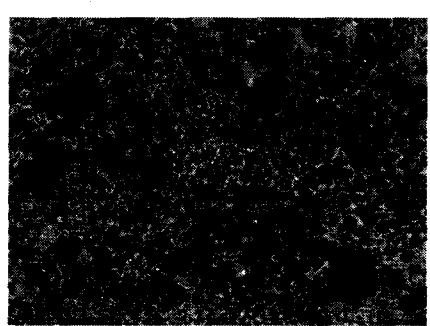
Analysis	
<p>< 0.5% NH4Cl Etching Clinker ></p> <p>배율 ×200</p>	
 <p><Alite 35%></p>	 <p><Belite 40%></p>
 <p><기공 7%></p>	 <p><간극질 18%></p>

Table 10은 Image Analyzer에 의한 시편의 분석을 보여준다. 파랗게 색칠된 부분이 각 광물의 함량 정도를 표시해 주고 있다.

3) 정보의 공유

Clinker 현미경 분석은 분석표와 함께 촬영된 사진들이 사내 ftp서버를 통해 매일 업로드 되고 있으며 이러한 정보의 공유를 통해 공정의 안정과 품질향상에 기여하고 있다.

4. 결 론

Clinker 현미경 시편 제작은 scratch나 crack의 문제를 안고 있다. 이런 문제점들을 없애면서 빠른 시간 내에 시편을 제작하기 위한 방편으로 다음과 같은 결론들을 얻었다.

- 1) Mounting용 수지는 빠른 경화속도와 crack이 거의 없는 Ester resin이 우수한 것으로 나타났으며, Dry oven를 이용하여 대기온도에 구애 받지 않으며 경화 시간을 더 단축시킬 수 있었다. 약간의 수축이 발생하였으나 문제되지 않았다.
- 2) Grinding은 일반적으로 낮은 grit에서 높은 grit로 연마하는데 SiC-Paper를 이용하는 Plane Grinding과 SiC-Powder를 이용하는 Fine Grinding으로 분리하여 Polishing단계의 부담을 줄였다.
- 3) 3 μ m Polishing에서는 연마천-S, 시간은 40분, load 1250gf가 1 μ m Polishing에서는 연마천-H, 시간은 30분, load는 1250gf가 우수하였다. 특히 1 μ m-Polishing에서는 Ester resin의 경도가 약하므로 표면이 Hard한 연마천-H를 써야만 clinker의 돌출과 scratch를 막을 수 있다.
- 4) 에칭은 관찰하고자 하는 광물에 따라 실시하여야 하며 정확한 Image Analysis를 위해서는 에칭액과 에칭시간에 많은 주의를 기울여야 한다.

앞서 알아본 모든 시편 제작과정은 각사의 실정에 맞지 않을 수도 있다. Clinker 시편 제작 과정은 현미경 분석에 있어 많은 시간과 정확도를 요구하므로 가장 빠르고 조심스럽게 이루어져야 한다. 당사의 clinker 시편제작 방법에 대한 연구는 적절한 시간 내에 clinker분석 결과를 공정에 feed-back해야 된다는 당면과제를 풀기 위해서 진행 되었으며, 이 과정에서 동업타사의 조언이 있었음을 밝혀둔다.

< 참 고 문 헌 >

1. By Donald H. Cambell "Microscopical Examination and Interpretion of Portland Cement and Clinker." Construction of the Portland Cement Association.
2. By Werner Nachtigall "The Microscope and How to use it" A Book of Discovery & Learning"
3. MACKENZIE "광물과 암석의 편광현미경 연구" 김원사