

2015 KTR-KOREATECH 소재 · 부품 손상고장원인분석세미나

고분자 화학 재료의 고장원인분석기법 및 사례



한국화학융합시험연구원

신뢰성본부 기술컨설팅팀 김경문
(k2m1219@ktr.or.kr)



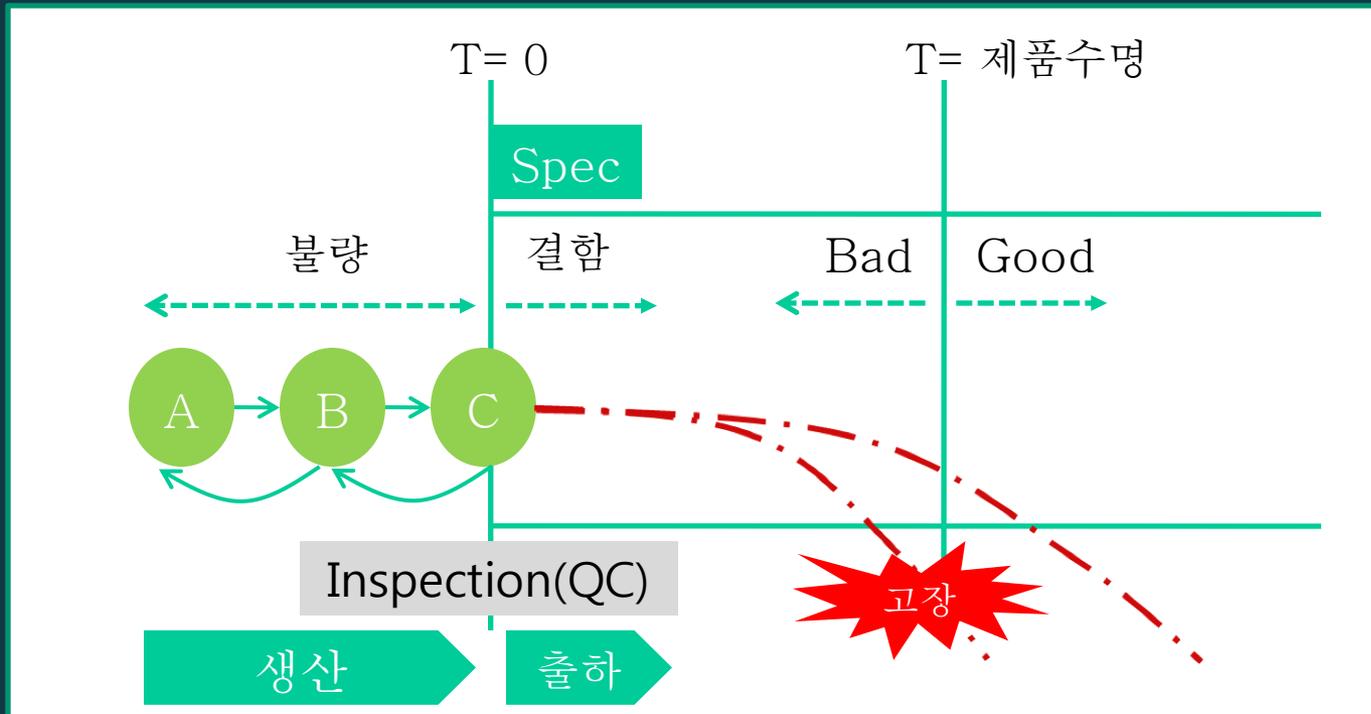
목 차

- 용어 및 개념
- 고장원인분석의 정의
- 고장원인분석의 목적
- 제품의 고장원인 형태
- 고장원인분석 방법 및 절차
- 고분자 재료의 고장 메커니즘
- 고분자 재료의 고장분석기법

용어 및 개념

- 고장이란?

- 제품이 사용기간 중 요구기능을 수행하지 못하는 사건 ⇒ 요구기능의 상실
- 제품이 기능을 수행하더라도 성능이 요구수준을 만족하지 못하는 것



※ 시간개념이 포함되면 신뢰성영역, 시간개념이 없으면 불량/품질 영역

고장원인분석의 정의

- JIS Z 8115

‘아이템의 잠재적 또는 현재적인 고장 메커니즘 · 발생률 및 고장의 영향을 검토하고, 시정 조치를 검토하기 위한 계통적인 조사 연구’

- MIL-STD-883

‘보고된 고장을 확인하고, 고장모드 혹은 메커니즘을 명확히 하기 위해서 필요에 따라 전기적 특성, 물리, 금속학, 화학적인 대부분 진행된 분석 기술에 의해 고장 후 조사하는 것이다.’

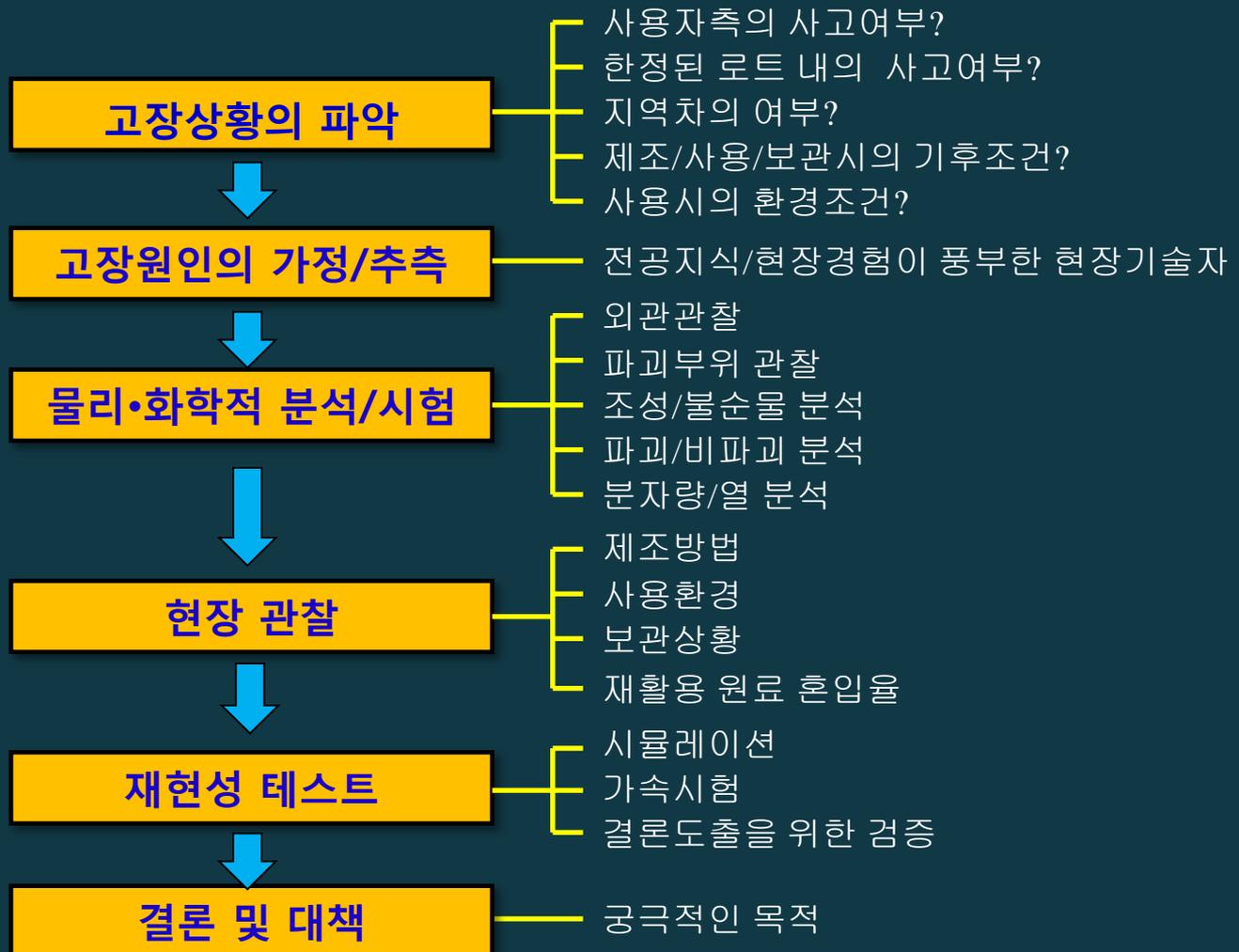
고장원인분석의 목적



고장 원인을 분석하는 목적은

- 고장 재발 방지 및 사고에 대한 피해보상 문제를 해결하는 수단
- 기술적으로는 자사제품의 품질을 개선하고, 수명예측에 활용
- 궁극적으로는 신제품을 개발해 낼 수 있는 품질관리의 중요한 기법
- 고장분석의 데이터는 제품생산의 전 과정에 활용됨

고장원인분석 방법 및 절차



제품의 고장 원인 형태

설계 상의 문제

- * 재료 선택의 오류, 재료 배합의 문제
- * 사용환경무시(내열성, 내유성, 내오존성, 내후성)

성형 가공상의 문제

- * 적절치 않은 가공 조건(온도/압력/열처리 등)
- * 재활용 원료, 건조되지 않은 원료(PA/PC/PET etc.)

사용 상의 문제

- * 경고 무시 및 수명 한계 사용
- * 용도 이외의 사용

재료의 열화

- * 열, 자외선, 오존, 오일, Chemicals, 방사선
- * 피로 열화(수명)

표시의 결함

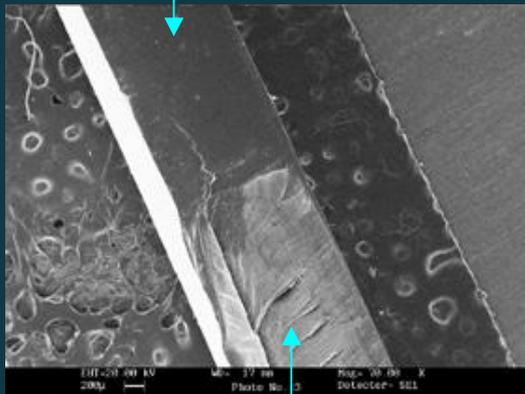
- * 실제 보험금 지급 사례의 많은 부분을 차지

고분자 재료의 고장 메커니즘

- **환경응력균열(ESC, Environmental Stress Crack)**

- 용제 균열현상에 외부 스트레스(환경 응력)이 가해지게 되어 단시간 내에 균열이 발생하는 것을 일컫는다.
- 결정성 고분자 보다는 비결정성 고분자(ABS, PS, PC, PVC, SAN etc)에서 많이 관찰되며, 용제 균열 현상이 동시에 진행되어 구분이 모호한 경우가 있다.
- ESC에 의한 파단면을 관찰해보면, 취성/피로 혹은 거울상 이미지가 동시에 혼재되는 경우가 많다.

용제균열부위



환경응력부위



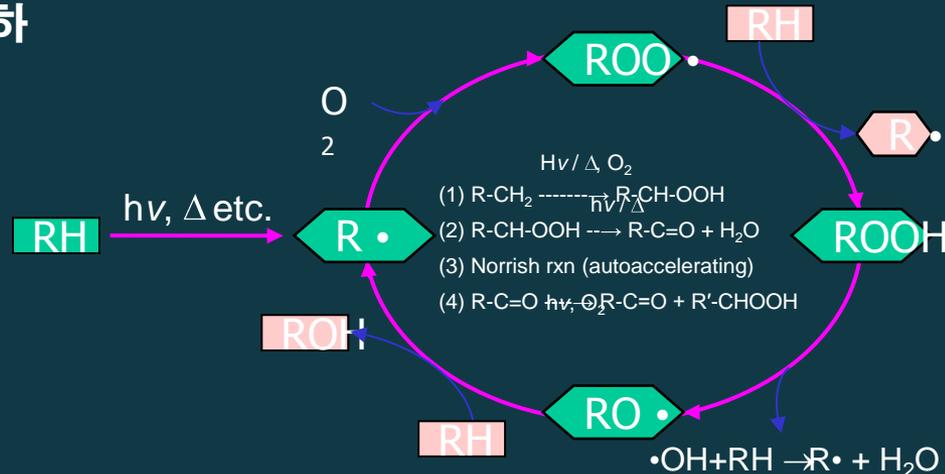
고분자 재료의 고장 메커니즘

- 열 열화

- 산화는 산소의 확산속도와 온도에 의해 지배, 고온의 용해 상태 산화가 급격히 진행
- 10T이상으로 가열되면 ROOH가 발생, 이것은 RO·과 ·OH 라디칼로 분해 후 자동 산화 반응 진행
- 불포화 고무에서 빨리 진행되며, 열 열화에 의해 가교 결합, 결합쇄의 절단, 극성그룹의 형성을 수반

- 광(자외선) 열화

- 태양광선의 300~500nm파장을 폴리머 내부에 흡수해 열화가 진행
- 광 열화 초기에 분자량 증가(가교반응), 밀도 증가(결정화 진행), 강도의 일시 증가 후 급격히 저하



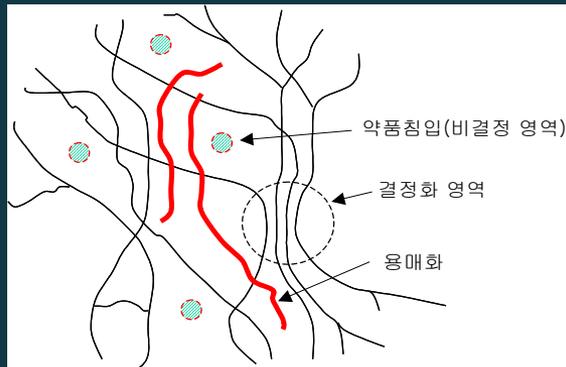
고분자 재료의 고장 메커니즘

- **가수 분해에 의한 열화**

- 고분자는 열화에 의해 $>C=O$ 등이 생기면 친수성을 갖게 되어 수분 흡착이 진행됨
- $-COOH$, $-HSO_3$, $-NH_3$, $-OH$ 기 등이 분자쇄에 존재하면 수분 흡수를 촉진
- $-COOH-$, $-O-$, $-CONH-$ 결합에서는 흡수성 뿐만 아니라 가수 분해를 촉진
- PC/PET 펠렛에 수분이 존재하면 제품가공(용융상태)에 따라 가수분해가 진행

- **용제(Chemical)에 의한 열화**

- 용제와 접촉하면 고분자 성분의 팽윤, 균열, 용해 등의 현상이 발생
- 성형품에 흡집이 있으면 용제 팽윤되어 흡집이 커지게 되고 파괴에 도달
- 성형 시 내부에 발생한 잔류응력은 용제, 이형제, 계면활성제, 기계유 등에 의하여 용제 균열을 발생



고분자 재료의 고장 메커니즘

- **첨가제의 표면 석출/Bloom**

- 고분자 재료의 물성을 강화하기 위해 사용되는 산화방지제, 배합제 등의 첨가제가 제품 표면으로 고체상태로 석출
- 블룸에 의한 열화의 진행으로 외관상 문제/착색/변색 유발
- 아민계 노화방지제는 성능/가격 면에서 우수하나, 오염성 및 독성의 우려가 큼

- **접촉 오염/첨가제 전이**

- 블룸현상에 의해 석출된 물질이 다른 성형품에 접촉하여 가수분해 등 오염을 유인
- 아민계 노화방지제를 함유한 고무제품은 PC제품과 격리
(아민계 노화방지제는 PC의 가수분해를 유도)

고분자 재료의 고장 메커니즘

- **오존에 의한 열화**

- 오존(O_3) 열화는 주쇄에 이중 결합을 갖는 고무제품인 SBR, NBR, NR 등의 디엔계 고무에서 문제
- 오존열화를 방지하는 수단의 한가지는 파라핀왁스나 지방산의 첨가법
- IC 공장 및 정밀 실험실에 설치된 크린룸의 O-링 등은 오일류를 사용할 수 없어 오존 열화에 취약 (내오존성 고무나 NBR에 PVC를 30% 블렌드한 고무 사용)

- **금속촉매에 의한 열화**

- 금속 이온 또는 금속 화합물은 고분자와 접촉하여 자동 산화 반응을 촉진시킴
- 금속 원소의 영향 $Co \succ Mn \succ Cu \succ Fe \succ V \gg Ni \succ Ti \quad Ca \quad Ag \quad Zn \succ Al \succ Mg$
- 온도나 습도가 높아지면 한층 더 활발하게 증가해서 열 산화와 더불어 열화가 촉진
- 금속 이온이 히드로 퍼옥시드의 산화환원반응에 의해 자유 라디칼에 접촉해서 연쇄 반응을 촉진
- PP에서 촉매인 Ti 또는 Al 화합물이 5~50 ppm 잔류 시 300 nm 이하의 단파장을 흡수해 광(자외선) 열화를 유발

고분자 재료의 고장 메커니즘

피로열화

- 피로 파괴에 따라 역학적 내구성이 서서히 저하하는 현상
- 진동 뒤틀림 또는 진동 응력을 가하면 분자쇄 내의 불균일한 응력 상태의 발생, 마이크로 보이드 (void) 발생, 부분적인 파단과 같은 현상이 관찰
- 충전제가 첨가된 경우는 충전제 표면과 고무분자와의 응집결합력이 피로열화에 영향을 줌

미생물에 의한 열화

- 셀룰로오스 섬유, 지방산 식물성 오일, 동물지방 등과 같은 천연물로 만들어진 유기 첨가제에 의해 미생물에 쉽게 공격받음
- 미생물에 의한 열화 : 에스테르 결합 > 에테르 결합 > 아미드 결합 > 우레탄 결합 > C-C 결합

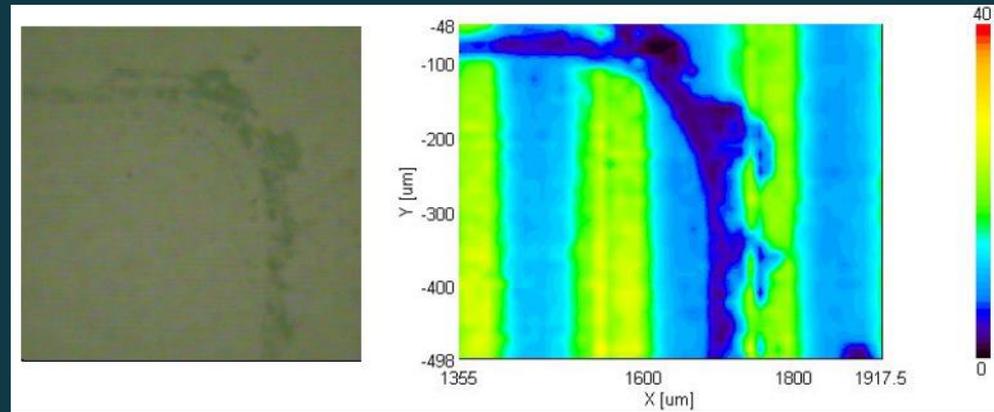
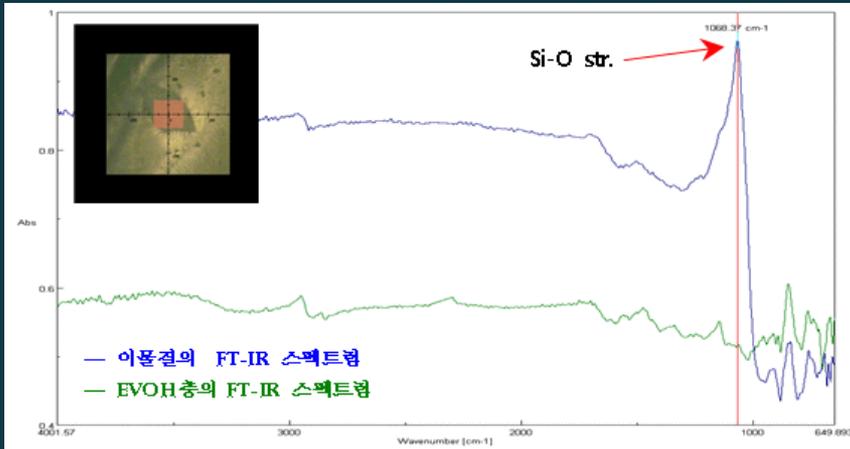
분석기법 및 사례 (적외선 분광분석법)

FT-IR (적외선 분광분석기)

- 고분자 및 화학 재료의 재질 분석 및 첨가제 분석, 열화(열/자외선) 여부 확인
- Microscope FT-IR : 마이크로 크기의 이물 분석 가능(~X32)
- Hand-Handled FT-IR : 시료 손상없이 현장에서 분석 가능
- 약세사리 : Miracle(Single ATR), ATR-MAX(Variable ATR)
Slice Master(0~45도)
- FT-IR Spectrum Library Search : 23만개의 Library 보유

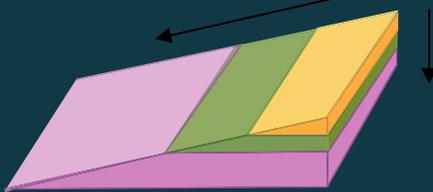


분석기법 및 사례 (적외선 분광분석법)



Microscope FT-IR 분석 사례

Diagonal cut



Slice Master를 이용한 전처리 방법

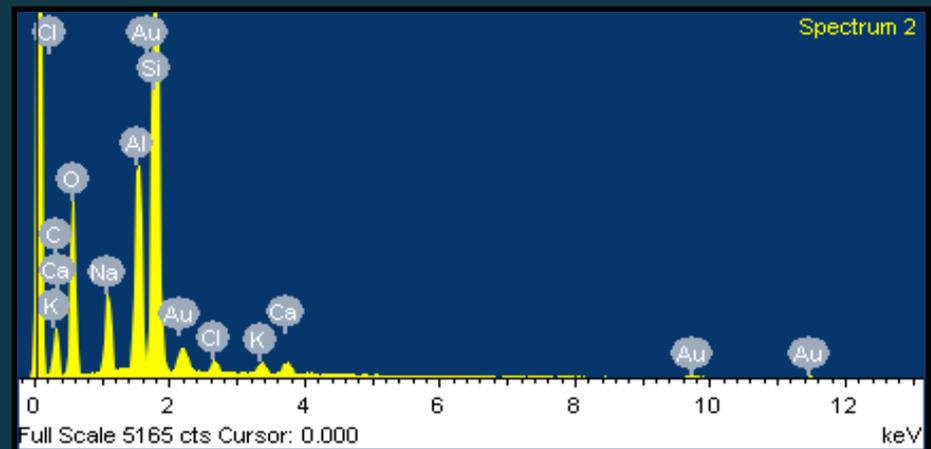
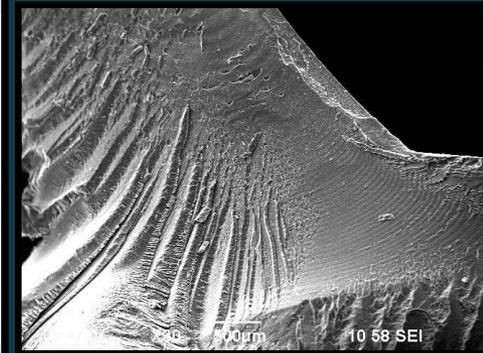
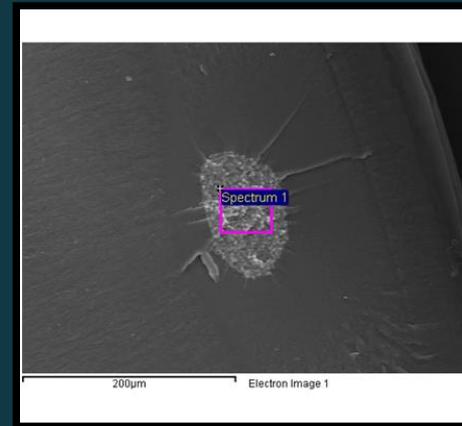


Hand Handled FT-IR 분석 사례

분석 기법 및 사례 (SEM-EDS)

SEM-EDS

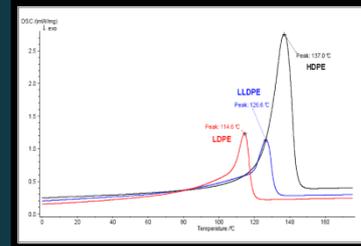
- 제품의 표면 및 이물질 정성 분석
- 배율 X 5 ~ 300,000
- EDS : Oxford X-Sight
- Au Coater / Carbon Coater



분석 기법 및 사례 (열 분석)

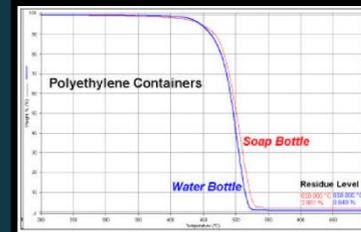
DSC / TGA

- DSC : 유리전이온도, 녹는점, 산화개시온도, 경화 반응열 등등
- TGA : 고분자 분해 온도, 조성 분석, 무기 첨가제 (카본블랙) 정량, 열화 여부 판단



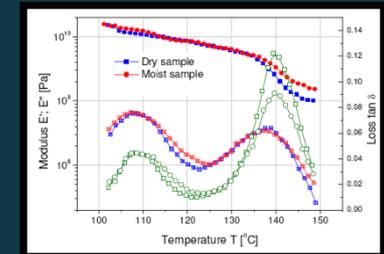
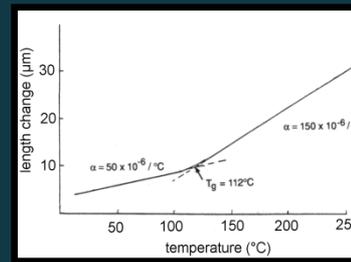
TMA

- 고분자 재료의 선형 열팽창 계수 및 유리전이온도 측정
- 제품의 잔류 응력 측정 가능



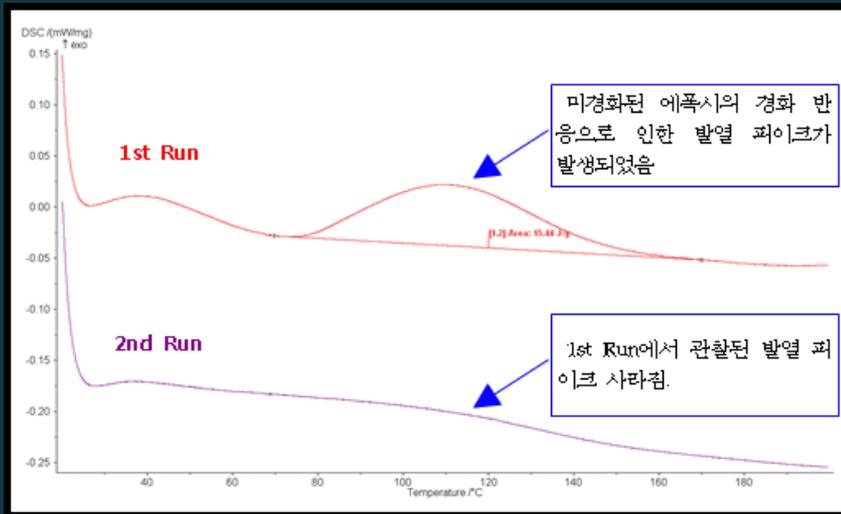
DMA

- $\tan \delta$, Modulus, 유리전이온도 측정
- 고분자 재료의 점탄성 특성 측정



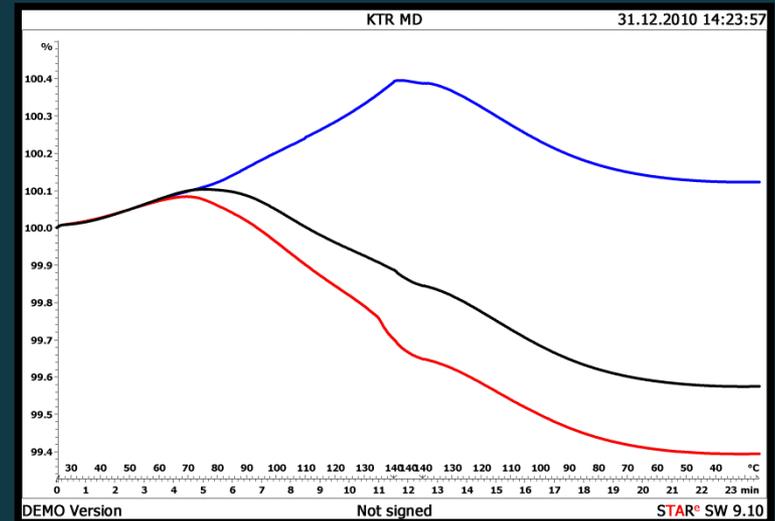
분석 기법 및 사례 (열 분석)

DSC 분석 사례



- 에폭시 접착제의 미경화 유무 확인
- 에폭시 경화제 변성에 따른 불량 발생

TMA 분석 사례



- 열처리 살균 과정에서 다층 필름의 박리 현상 발생
- MD/TD 방향의 불균일한 수축 발생

분석 기법 (악취, 기체 분석)

GC-MS

- 고분자 첨가제 등의 저분자 화합물의 정성 정량 분석
- Pyrolyzer GC, Headspace GC, 열탈착 GC
- 테트라백에 포집된 공기에 대해 악취 분석 실시



휴대용 가스 측정기

- Cl, SO₄, NH₃ 등에 대한 가스 검출



검지관

- 아민(Amine), Disulfide 등에 대해 손쉽게 검출 확인



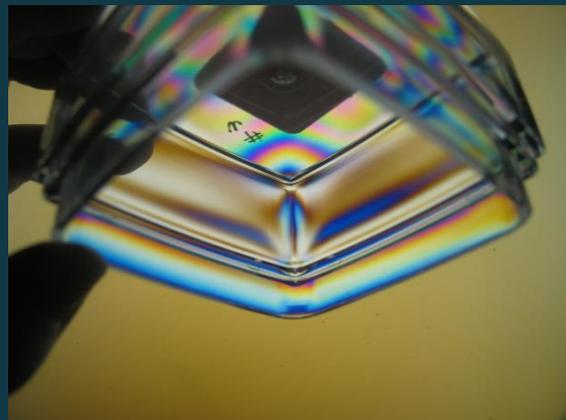
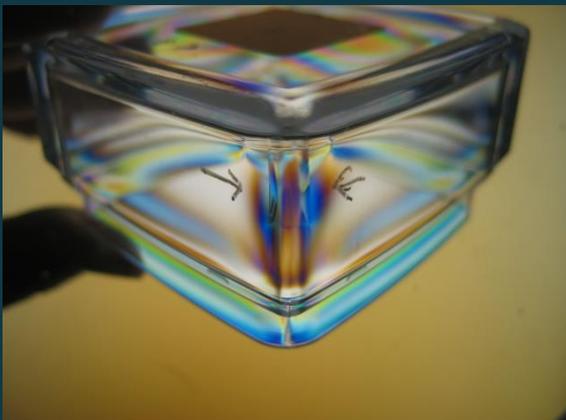
분석 기법 및 사례 (잔류응력)

광탄성 현미경

- 투명 재료의 잔류 응력 측정
- 사용할 수 있는 소재가 제한적.
- 응력(Stress)이 집중되는 곳을 시각적으로 확인할 수 있음.



광탄성 현미경 분석 사례

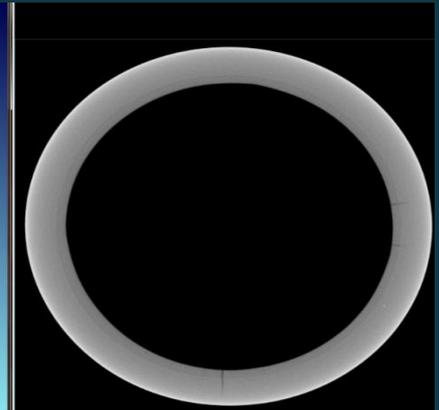
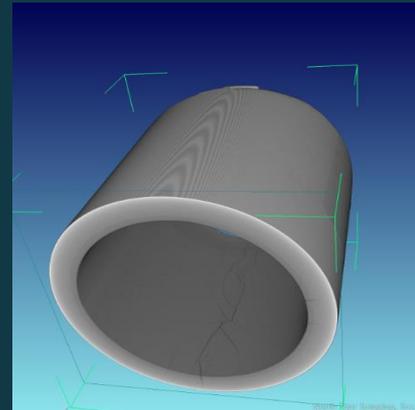
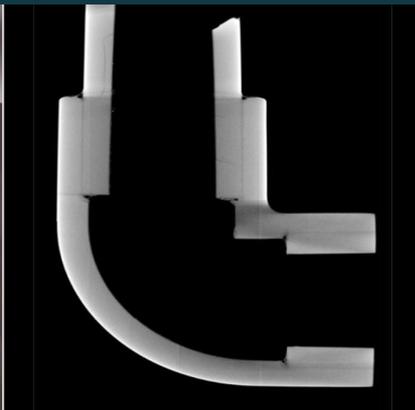
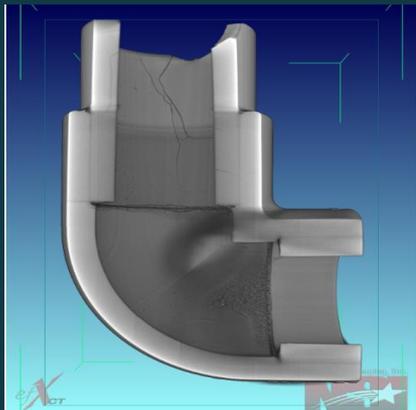


- 잔류 응력으로 인한 화장품 용기의 크랙 발생

분석 기법 및 사례 (X-ray CT)

X-ray CT

- 금속 및 플라스틱 소재 적용 가능
- 장비가 고가이고, 운영 및 설치가 제한적임.
- 부품 및 제품의 미세균열 등을 확인할 수 있음.



The top of the slide features a blue-tinted background with a close-up of microscope lenses on the left and a horizontal row of seven white-outlined squares on the right. The text 'THANK YOU!' is centered in white, bold, uppercase letters.

THANK YOU !

감사합니다