

EFFETTO DELLA VELOCITA' DI DEFORMAZIONE E DELLA TEMPERATURA SULLA RESISTENZA A FRATTURA DI POLISTIRENI A DIVERSO PESO MOLECOLARE

S. Colombarini(*), L. Castellani(o) e R. Frassine(@)

*(*Istituto di Ingegneria, Università di Ferrara, Via G. Saragat 1- 42100 Ferrara*

(o) ECP Enichem Polimeri, Via G. Taliercio, 14 - 46100 Mantova

(@)Dipartimento di Chmica Industriale e Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano,

Piazza Leonardo da Vinci 32 - 20133 Milano

Sommario

La resistenza a frattura di due polistireni aventi diversa massa molecolare è stata caratterizzata con la tecnica della Doppia Torsione. Questa particolare geometria di prova consente di ottenere una propagazione stabile della frattura anche per materiali, come quelli esaminati, che in prove tradizionali danno luogo a frattura fragile con propagazione catastrofica della frattura. Prove condotte a diverse velocità di deformazione e diverse temperature sono state utilizzate per ricavare, in base al principio di equivalenza tempo-temperatura, le "curve maestre" di tenacità, G_{Ic} , al variare della velocità di avanzamento della frattura. Il confronto tra le curve mostra una significativa differenza nel comportamento a frattura dei due materiali, con una dipendenza di G_{Ic} dalla velocità più accentuata per il PS a basso peso molecolare. Il risultato è stato interpretato in termini di differenze nei meccanismi di cedimento all'apice della cricca con l'ausilio di un'analisi al microscopio elettronico delle superfici di frattura.

Abstract

Double Torsion has been adopted to characterize fracture toughness of two polystyrenes having different

average molecular mass. Stable crack propagation has been obtained for all temperatures and displacement rates considered. The time-temperature equivalence principle has been applied to derive "master" curves of fracture toughness, G_{Ic} , vs. crack speed. Results show that the toughness of the low-molecular mass material is substantially lower for lower crack speeds, but the difference is reduced with increasing crack speed. The observed behaviour has been interpreted in terms of fracture micromechanisms, using electron microscopy.

1. INTRODUZIONE

I processi di frattura nei materiali polimerici sono per molti aspetti diversi da quelli osservati nei materiali da costruzione tradizionali, a causa della natura viscoelastica del loro comportamento meccanico. Questa caratteristica implica che l'energia meccanica fornita dall'esterno venga ripartita in modo diverso tra le diverse zone del corpo in esame al variare delle modalità temporali di applicazione della sollecitazione. Il processo di frattura è sempre caratterizzato da due fasi temporali ben distinte: la prima, detta di innesco, provoca il progressivo sviluppo di una zona danneggiata (zona di "processo") all'apice dell'intaglio iniziale. Il raggiungimento di determinate condizioni di criticità provoca l'innesco di una seconda fase, detta di propagazione, in cui avviene la separazione del materiale all'interno della zona di processo con creazione di nuove superfici.

La caratterizzazione della tenacità all'innesco viene di norma condotta utilizzando metodologie tradizionali di Meccanica della Frattura, in cui provini piani intagliati sul bordo vengono sollecitati con legge di carico monotona fino a raggiungere il carico massimo che determina la rottura. Lo studio della fase di propagazione può richiedere invece l'impiego di prove specifiche che consentano di controllare la velocità di avanzamento della cricca, soprattutto se il materiale mostra un comportamento fragile con propagazione di tipo catastrofico nelle prove di tipo tradizionale.

I due polistireni (PS) considerati nel presente lavoro sono polimeri amorfi che, nel loro stato vetroso a temperatura ambiente, presentano caratteristiche di intrinseca fragilità.

All'aumentare della massa molecolare, tuttavia, il materiale mostra una tendenza ad incrementare la sua tenacità, che però è scarsamente evidenziata da prove meccaniche di tipo tradizionale, quali trazione, flessione o impatto Izod e Charpy. Prove di Doppia Torsione effettuate al variare della velocità di deformazione e della temperatura hanno permesso di osservare come l'effetto del peso molecolare si evidenzi soprattutto nella fase di propagazione della frattura a bassa velocità. I diversi meccanismi di frattura sono stati indagati con l'ausilio di micrografie delle superfici di frattura effettuate al microscopio elettronico a scansione.

2. DETTAGLI SPERIMENTALI

2.1 Materiali

I materiali esaminati sono due polistireni omopolimeri gentilmente messi a disposizione da Enichem (Mantova). Sono entrambi ottenuti in un processo di sintesi a massa continua e si differenziano essenzialmente per la massa molecolare media e, in misura minore, per la sua distribuzione. Nel prosieguo di questo lavoro, il materiale a massa molecolare minore verrà denominato per semplicità PS-B, mentre l'altro PS-A.

2.2 Prove di frattura

I provini per la caratterizzazione a frattura secondo la tecnica della Doppia Torsione [1, 2] sono stati ricavati da placchette rettangolari stampate ad iniezione e successivamente sottoposte a trattamento termico (180°C per 20') per la rimozione delle orientazioni e degli sforzi termici residui. Il provino (Fig. 1a) consiste in una piastra rettangolare di dimensioni piane 200 x 60 mm. Gli spessori utilizzati sono stati 10, 6.4, 3.2 e 2 mm.

Sul lato minore è stato ricavato un intaglio di profondità pari a 60 mm. Sulla faccia inferiore del provino è stata in alcuni casi praticata una scanalatura longitudinale a "V" (groove) di profondità pari al 20% dello spessore, avente lo scopo di guidare la frattura ad avanzare lungo l'asse di simmetria del provino. Per la prova, il campione è stato collocato su due appoggi cilindrici disposti longitudinalmente, di raggio pari a 3 mm, mentre lo spostamento δu è stato applicato mediante due sfere di raggio pari a 3 mm, collocate in posizione simmetrica rispetto all'intaglio e poste a 13.5 mm di distanza tra loro.

La sperimentazione è stata condotta utilizzando un dinamometro idraulico Zwick e un dinamometro a vite Instron ed effettuando ciascuna prova a velocità di spostamento e temperatura costanti. La velocità di spostamento è stata fatta variare tra 0.01 e 100 mm/min, mentre la temperatura di prova è stata fatta variare tra 0° e 80°C.

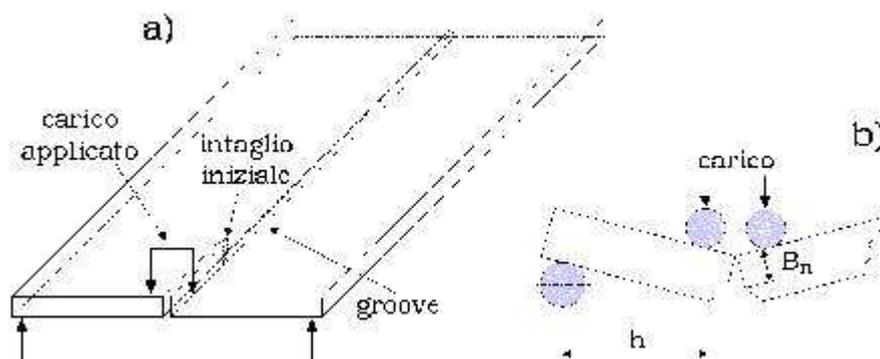


Fig.1: Caratteristiche del provino e modalità di esecuzione delle prove di Doppia Torsione.

3. ANALISI DELLA PROVA DI DOPPIA TORSIONE

Il tasso di rilascio dell'energia elastica, G_{Ic} , durante la propagazione della frattura può essere calcolato in base alla teoria della Meccanica della Frattura lineare elastica secondo la seguente espressione:

$$G_{Ic} = \frac{P_c^2}{2B_c} \left(\frac{dC}{da} \right) \quad (1)$$

dove P_c è il carico critico al quale la frattura propaga, B_c è lo spessore del provino in corrispondenza del groove e dC/da è la derivata della cedevolezza del provino rispetto alla lunghezza di cricca, a .

Per materiali isotropi a comportamento lineare elastico, la cedevolezza di un provino di Doppia Torsione è una funzione lineare di a . Di conseguenza, se la prova viene condotta a velocità di deformazione, $\dot{\epsilon}$, costante e P_c è costante durante la propagazione della frattura, \dot{a} risulterà anch'essa costante secondo la seguente espressione:

$$\dot{a} = \frac{\dot{\epsilon} x}{P_c \left(\frac{dC}{da} \right)} \quad (2)$$

L'analisi è tuttavia complicata dal fatto che il fronte di avanzamento della cricca non è piano ma, a partire dall'intaglio iniziale, tende ad assumere una curvatura via via più accentuata fino a sviluppare eventualmente un profilo stabile nel tempo [1]. Questo produce una distribuzione di velocità lungo il fronte di avanzamento della frattura, il cui valore medio si discosta da quello previsto dall'Eq. 2. Per tenere conto di questo effetto è stata proposta [3] l'applicazione di un fattore correttivo. Infine, se le caratteristiche del materiale richiedono il raggiungimento di deformazioni elevate per provocare l'innesco della frattura, può essere necessario [4] correggere l'espressione di G_{Ic} (Eq. 1) per tenere conto dello spostamento dei punti di applicazione del carico e della conseguente variazione del braccio del momento flettente (Fig. 1b). Entrambe queste correzioni sono state applicate all'analisi dei risultati nel presente lavoro.

4. RISULTATI

In Fig. 2 è mostrato un esempio di curva di carico ottenuta a temperatura ambiente in una prova DT su un campione di PS-A dello spessore di 6 mm. Si osserva che il carico cresce dapprima linearmente con lo spostamento applicato, quindi passa attraverso un massimo per poi stabilizzarsi ad un valore circa costante, che corrisponde al raggiungimento della condizione stazionaria prevista teoricamente dall'Eq. 2. Un esame più approfondito della curva mostra che il carico nel tratto successivo al massimo non è in realtà costante, ma aumenta con la deformazione imposta. Questo effetto è da attribuire alle elevate deformazioni raggiunte durante la prova, e può essere corretto come indicato nel Paragrafo precedente.

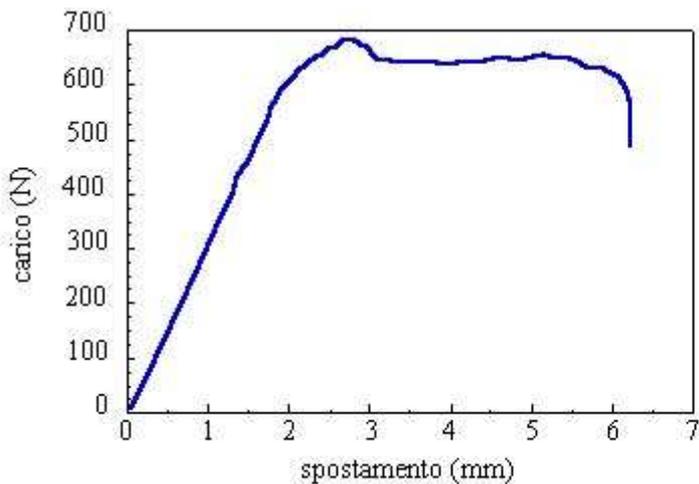


Fig. 2: Curva di carico ottenuta sul PS-A a temperatura di 23°C e velocità di spostamento di 1 mm/min

Le caratteristiche di elevata trasparenza dei materiali utilizzati hanno consentito di effettuare alcune riprese cinematografiche della fase di propagazione della frattura. Osservando con opportuna illuminazione il fenomeno in direzione perpendicolare al fronte di frattura, è stato possibile verificare che la condizione di propagazione della cricca a velocità costante fosse effettivamente raggiunta nel tratto successivo al massimo della curva. Le stesse riprese hanno consentito di ricavare sperimentalmente la dipendenza della cedevolezza del provino dalla lunghezza di cricca, che è risultata lineare nel tratto di interesse per il calcolo della velocità secondo l'Eq. 2 e in buon accordo con il valore fornito dall'analisi teorica [1]. Queste osservazioni sperimentali hanno confermato che l'analisi teorica proposta è adeguata a descrivere il comportamento a frattura di due materiali oggetto del presente studio.

I valori di tenacità a frattura ottenuti per i due materiali al variare della velocità di propagazione della cricca e della temperatura sono stati ricondotti ad un'unica temperatura di riferimento (23°C) tramite l'applicazione del principio di equivalenza tempo-temperatura in modo analogo a quanto effettuato da uno degli Autori in precedenti lavori [5, 6]. Le curve "maestre" del tasso di rilascio dell'energia di deformazione elastica, G_{Ic} , al variare della velocità di propagazione della frattura sono riportate in Fig. 3a. In Fig. 3b sono invece riportati i fattori di spostamento ottenuti sperimentalmente dalle prove DT, a confronto con quelli ottenuti in campo viscoelastico lineare da prove a carico costante (creep) sul PS-A. Il buon accordo tra i dati ricavati da prove diverse per quest'ultimo materiale suggerisce che la cinetica dei processi di frattura e di deformazione sia la stessa. I dati seguono inoltre con buona approssimazione l'andamento lineare caratteristico della legge di Arrhenius. I valori delle entalpie di attivazione del processo di rilassamento β , ottenuti per interpolazione dei dati sperimentali di Fig. 5, sono 107 e 63.1 kJ/mol rispettivamente per il PS-A e per il PS-B.

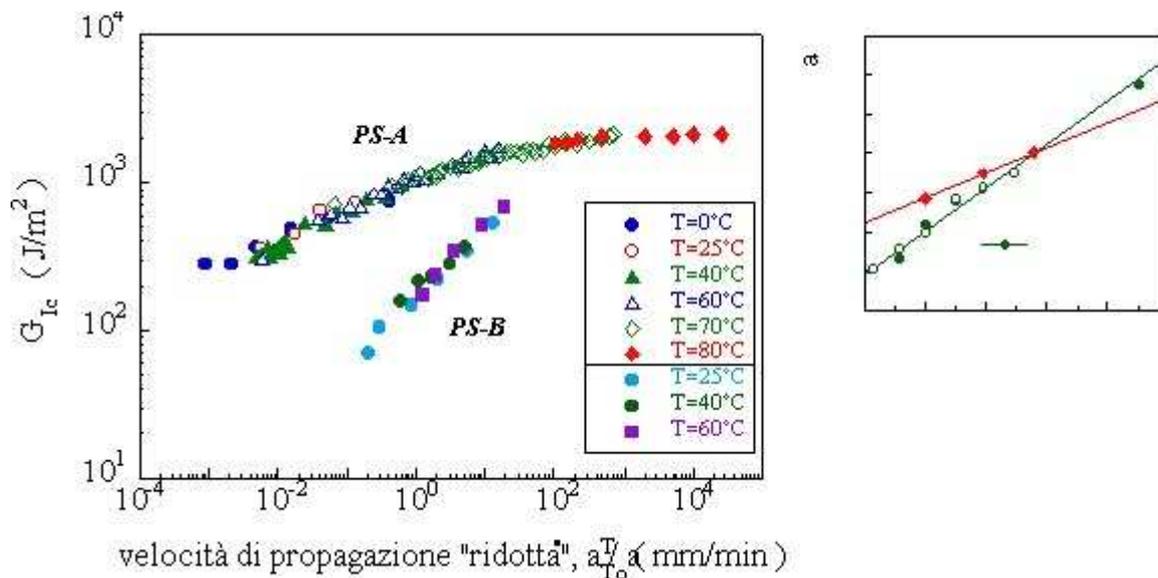


Fig. 3: Curve maestre di tenacità al variare della velocità di avanzamento della frattura e corrispondenti fattori di spostamento ottenuti in prove DT a diverse temperature ($T_0=25^\circ\text{C}$), per i due materiali a diversa massa molecolare.

5. DISCUSSIONE

I risultati presentati in Fig. 3 indicano che la differenza di energia di frattura tra i due materiali a diversa massa molecolare si evidenzia soprattutto alle basse velocità di propagazione della cricca, e che essa può diventare anche molto significativa (più di un ordine di grandezza per velocità inferiori a 0.3 mm/min).

Il fatto che le due curve tendano a convergere per velocità elevate è in sostanziale accordo con il fatto che prove di frattura per impatto di tipo tradizionale (Izod e Charpy) non consentono di differenziare tra loro i materiali a diversa massa molecolare. Limitatamente al PS-A, inoltre, è possibile ritenere di avere individuato un limite superiore di tenacità (asintoto vetroso) che si colloca ad un valore di circa 2500 J/m².

La diversa pendenza delle curve di Fig. 4 potrebbe essere attribuita a fenomeni dissipativi di entità diversa che possono aver luogo sia nella massa del provino (dovuti al comportamento viscoelastico del materiale lontano dalla zona di frattura) sia nell'intorno dell'apice della cricca (localizzati nella cosiddetta "zona di processo"). La prima ipotesi si dimostra infondata in base alla semplice osservazione che i valori di angolo di perdita, $tg \delta$, misurati a temperatura ambiente in prove meccanico-dinamiche a piccole deformazioni sono sostanzialmente gli stessi per i due materiali (0.016 per il PS-A e 0.018 per il PS-B), ad indicare che i meccanismi di rilassamento molecolare della transizione β non si alterano per effetto di un cambiamento della massa molecolare. Il differente comportamento deve quindi essere attribuito ai meccanismi molecolari di deformazione a cui il materiale all'interno della zona di processo va soggetto prima che si pervenga all'effettiva separazione del materiale con creazione di nuove superfici.

Allo scopo di indagare i micromeccanismi presenti all'apice della cricca durante la propagazione, le

superfici di frattura sono state esaminate al microscopio elettronico a diversi ingrandimenti. Nel caso del PS-A si osservano due tipologie fondamentali: a basse temperature (elevate velocità) il materiale presenta una superficie rugosa, di colore argenteo (Fig. 4a) mentre ad elevate temperature (basse velocità), dove la tenacità è minore, la superficie si presenta liscia e perfettamente trasparente (Fig. 4b). Per condizioni intermedie si verifica una transizione graduale da una tipologia all'altra, spesso con presenza contemporanea di due zone con caratteristiche distinte. La superficie di frattura mostrata in Fig. 4a presenta irregolarità superficiali che sono indicative del fatto che la frattura avanza su diversi piani. Questa ipotesi è in accordo con osservazioni visive effettuate durante le prove di frattura, che indicano la formazione di crazes satellite all'apice della cricca.



Fig. 4: Superfici di frattura osservate nel caso del PS-A al variare della velocità di propagazione della frattura: a) alte velocità e b) basse velocità.

La seconda tipologia di superficie di frattura appare invece perfettamente liscia allo stesso ingrandimento. Per rilevare una certa irregolarità superficiale è necessario spingersi fino a 10000 ingrandimenti (Fig. 4b), dove si osservano sottili striature tra loro parallele e approssimativamente perpendicolari al profilo del fronte di frattura, attribuibili presumibilmente a residui del processo di frattura all'interno del craze singolo che precede l'apice della cricca.

Le superfici di frattura osservate nel caso del PS-B sono notevolmente diverse e non è possibile distinguere due o più tipologie fondamentali. Le prove condotte a temperatura ambiente producono, come nel caso precedente, superfici rugose e argentate ad elevate velocità e lucide e completamente trasparenti a bassa velocità. A differenza del PS-A, si osservano però in questo caso superfici più rugose a pari ingrandimento (Fig. 5a) e non rimane traccia della direzione lungo la quale si è sviluppata la frattura (Fig. 5b).



Fig. 5: Superfici di frattura osservate sul PS-B a temperatura ambiente al variare della velocità di propagazione della frattura: a) alte velocità e b) basse velocità.

Le prove condotte a 40°C danno luogo ad una superficie di frattura liscia, che si presenta trasparente nella zona superiore del provino ma opaca in quella inferiore (Fig. 6). La prima zona si presenta sostanzialmente identica a quella mostrata in Fig. 5b anche ad elevati ingrandimenti, mentre la zona opaca appare caratterizzata da una notevole irregolarità superficiale (Fig. 6). E' stato riportato in letteratura [7] che la rottura del craze nel PS può avvenire secondo due meccanismi al variare della velocità di propagazione. A bassa velocità la rottura delle fibrille può avvenire in corrispondenza dell'asse di simmetria del craze, dando luogo a superfici lisce e speculari come in Fig. 6a, mentre all'aumentare della velocità le fibrille tendono a rompersi alternativamente in corrispondenza della superficie inferiore e superiore del craze, dando luogo ad una superficie, detta "mackerel", molto simile a quella mostrata in fig. 6b.



a)

b)

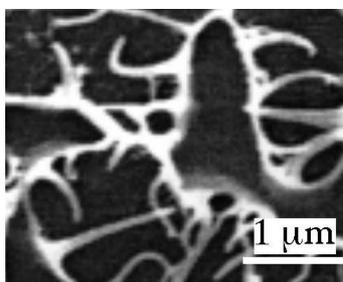
Fig. 6: Superfici di frattura osservate sul PS-B a 40°C nelle diverse zone del provino: a) superiore e b) inferiore.

Le prove condotte a 60°C, infine, danno luogo alla formazione di superfici in buona parte trasparenti, ma caratterizzate dalla presenza di tracce che hanno la forma del fronte di avanzamento della cricca (Fig. 7).

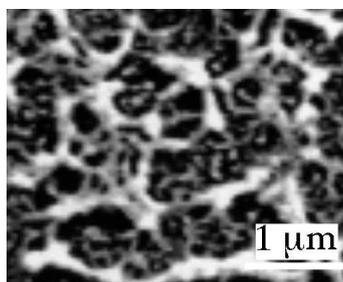


Fig. 7: Superficie di frattura osservata sul PS-B a 60°C.

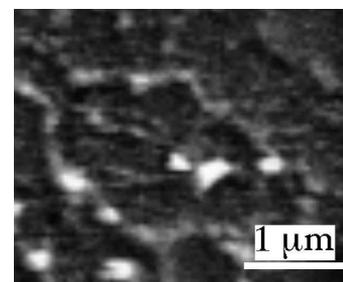
All'interno di ciascuna "banda" in Fig. 7 è possibile distinguere tre zone: una zona iniziale caratterizzata dalla presenza di diversi piani di frattura (zona A); una zona opaca caratterizzata da una certa rugosità (zona B); una zona terminale di aspetto scuro e liscio (zona C). A maggiore ingrandimento, le tre zone mostrano una morfologia nettamente distinta (Fig. 8).



ZONA "A"



ZONA "B"



ZONA "C"

Fig. 8: Dettaglio dell'aspetto superficiale delle tre zone indicate in Fig. 9.

L'aspetto della superficie di frattura del PS-B a 60°C risulta in accordo con quello osservato da Döll [8] in prove di fatica su PS e denominato "retarded crack growth". L'avanzamento della frattura avviene in questo caso per salti, intervallati da un arco di tempo durante il quale un nuovo craze si sviluppa con continuità all'apice della cricca. Questo fenomeno sembrerebbe favorito alle temperature più elevate, in quanto si accentuano i fenomeni di creep delle fibrille e aumenta la mobilità delle macromolecole, favorendo la coalescenza delle fibrille che conduce all'arresto della frattura.

6. CONCLUSIONI

In base ai risultati del presente lavoro è possibile concludere che:

- a) nel campo di temperature e di velocità di propagazione esplorato, la tenacità del polistirene ad alto peso molecolare è sempre superiore a quella del polistirene a basso peso molecolare;
- b) la dipendenza della tenacità dalla velocità di frattura è molto più marcata nel caso del polistirene a basso peso molecolare;
- c) il comportamento a frattura è governato essenzialmente dai micromeccanismi di frattura che avvengono all'apice della cricca.

L'osservazione al microscopio elettronico delle superfici di frattura ha consentito inoltre di formulare le seguenti ipotesi sui meccanismi di frattura per i diversi materiali:

- a) per il polistirene ad alto peso molecolare si osserva una transizione da craze singolo a craze multiplo all'aumentare della velocità di propagazione della frattura. L'effetto della temperatura è semplicemente quello di modificare la scala dei tempi alla quale si osserva il fenomeno;
- b) per il polistirene a basso peso molecolare tale transizione è associata ad un meccanismo particolare simile al "retarded crack propagation" osservato in prove di fatica su analoghi materiali.

Ringraziamenti

Si desidera ringraziare la Società Enichem per avere fornito i materiali e per avere messo a disposizione i propri laboratori per l'esecuzione delle prove sperimentali nel corso della tesi di laurea di SC.

Si desidera ringraziare in modo particolare il Dr. Callaioli della stessa Società per il prezioso aiuto offerto durante la fase sperimentale e per le stimolanti discussioni in fase di interpretazione dei risultati.

Bibliografia

1. R. Frassine, T. Riccò, M. Rink and A. Pavan (1988), *J. Mat. Sci.* 23: p. 4027
2. T. Riccò, R. Frassine and A. Pavan (1990), *J. Mat. Sci.* 25: p. 1517
3. P. S. Leever (1982), *J. Mat. Sci.* 17: p. 2469
4. P. S. Leever (1986), *J. Mat. Sci. Letters* 5: p. 191
5. R. Frassine and A. Pavan (1995) *Comp. Sci. & Techn.* 54 : p. 193
6. R. Frassine, M. Rink and A. Pavan (1996) *Comp. Sci. & Techn.* 56 : p. 1253
7. A. J. Kinloch and R. J. Joun (1983) *Fracture Behaviour of Polymers*, Elsevier (London)
8. W. Döll and L. Könczöl (1990) in *Crazing of Polymers* , Vol. 2, Springer Verlag, (Berlin)

Atti del convegno

[[Precedente](#)] [[Successiva](#)]

Versione HTML realizzata da

