

A. Anghileri, T. Ronchetti

VEDRIL S.p.A. - Centro Ricerche

MISURE DI ENVIRONMENTAL STRESS-CRACKING SU PMMA

La formazione di microfessurazioni nelle materie plastiche per effetto di sollecitazioni imposte dall'esterno o per effetto di tensioni residue all'interno del materiale, costituisce uno dei problemi più importanti, poichè limita l'impiego delle applicazioni.

Per questo motivo si è messo a punto un metodo con il quale si sono studiati i parametri che influenzano il fenomeno del crazing nel Polimetilmetacrilato (PMMA).

Tale metodo utilizza misure di rilassamento a flessione, mantenendo costanti le deformazioni applicate, e permette di osservare la formazione dei crazes a seconda delle condizioni di prova: contatto con agenti chimici aggressivi, differenze nella preparazione dei provini o nelle condizioni di ricavo (estrusione stampaggio ad iniezione, ...).

INTRODUZIONE - MECCANISMI DI ATTACCO CHIMICO SU POLIMERI

L'utilizzo dei materiali polimerici per la costruzione di manufatti ad elevato contenuto tecnico, necessita oltre alle consuete caratterizzazioni di tipo meccanico, anche la conoscenza del comportamento in presenza di sostanze chimiche che potrebbero venire a contatto con il manufatto durante il periodo di impiego.

I materiali tradizionali, come ad esempio i metalli, sono stati oramai studiati a fondo per quanto riguarda questo aspetto, perciò di essi si conoscono i meccanismi di danneggiamento dovuti a sostanze aggressive, che pur essendo molto complicati, sono riconducibili a meccanismi comuni, principalmente dovuti ad attacco per reazione chimica: basti pensare all'ossidazione dei metalli o ancora all'attacco chimico dovuto agli acidi.

Diverso risulta invece il caso dei materiali polimerici, sia per il loro recente impiego sia per la varietà dei meccanismi di attacco e per la difficoltà di estrapolare i risultati relativi a materiali diversi: più in dettaglio non sono ancora noti tutti i comportamenti dei materiali polimerici alle diverse sostanze chimiche e non si riescono facilmente ad estrapolare i comportamenti delle materie plastiche a contatto con sostanze aggressive, sulla base della conoscenza della chimica (come ad esempio tramite lo studio dei parametri di solubilità polimero-solvente); per questo motivo è necessario invece analizzare ogni situazione simulando in molti casi anche la condizione d'uso del materiale.

I meccanismi di attacco sui polimeri possono essere ricondotti a tre classi di fenomeni diversi:

- 1) attacco diretto per reazione chimica con il polimero;
- 2) dissoluzione più o meno completa del polimero per mezzo di solventi;
- 3) danneggiamento per effetto stress cracking: cioè rottura del polimero, mediante formazione di crazes che propagano a fratture macroscopiche, sotto l'azione combinata di tensioni e di sostanze chimiche aggressive.

Più in generale quest'ultimo fenomeno può anche essere classificato come un meccanismo di cedimento tipico del polimero, che si può osservare anche in assenza di sostanze aggressive, ma che in presenza di queste ultime viene enormemente accentuato: per questo motivo si parla di abbassamento della resistenza allo stress-cracking per effetto di sostanze aggressive.

Per misura della resistenza allo stress-cracking quindi non si intende una specifica prova meccanica definita, ma si intende il complesso di una serie di misure di proprietà meccaniche statiche condotte mentre il polimero è a contatto con la sostanza da analizzare.

Quest'ultima precisazione costituisce la caratteristica principale: con questo tipo di misure infatti si vuole osservare un fenomeno diverso da quello che si osserva quando si misurano le proprietà meccaniche di un polimero dopo il contatto con la sostanza chimica (come ad esempio secondo normativa ASTM D543-67); in generale le due prove possono dare risultati molto diversi, come è ad esempio il caso dell'alcool etilico per il PMMA; infatti l'immersione di un provino esente da stress nell'alcool non provoca grandi variazioni nelle proprietà

meccaniche, se misurate a posteriori, ma se le prove meccaniche vengono condotte simultaneamente al contatto con l'alcool si osserverà una rapida formazione di crazes e successiva rottura del provino a tempi estremamente brevi.

DEFINIZIONE DELLA MISURA DI RESISTENZA ALLO STRESS-CRACKING

Scopo della misura di environmental-stress-cracking è innanzitutto quello di verificare l'eventuale cinetica di formazione dei crazes nel materiale polimerico per effetto dell'azione combinata di sostanze chimiche e di tensioni applicate dall'esterno.

In generale si può osservare un comportamento allo stress-cracking tale per cui al di sotto di un certo livello di stress applicato i crazes non si manifestano, nemmeno per tempi molto lunghi (comparabili cioè a quelli misurati su provini a contatto con aria, considerata non aggressiva); questo limite superiore, al di sopra del quale non si può salire senza avere formazione di crazes è un numero indispensabile per poter correttamente progettare un manufatto.

Prima di descrivere nel dettaglio le modalità di prova e i risultati è interessante far notare che può anche accadere che la prova di stress cracking metta in evidenza un fenomeno di attacco chimico più semplice dello stress-cracking, cioè la plastificazione del polimero, dove per plastificazione si intende un danneggiamento che riduce le rigidità del materiale, abbassando il modulo elastico. Per poter osservare questo fenomeno non basta una misura della cinetica di formazione dei crazes, ma è necessario disporre di un sistema di rilevamento delle tensioni sviluppate o delle deformazioni indotte che discrimini questo fenomeno dal consueto fenomeno del creep o del danneggiamento per effetto stress-cracking.

L'effetto di plastificazione è senz'altro un danneggiamento perchè anche a prescindere da un'eventuale invarianza delle proprietà di resistenza all'urto del materiale, quest'ultimo risulta compromesso poichè non è più in grado di garantire la funzionalità d'uso del manufatto.

METODI DI MISURA DELLA RESISTENZA ALLO STRESS-CRACKING

Per poter analizzare correttamente il fenomeno dello stress-cracking è necessario definire quali sono i metodi di misura più significativi e quali sono le grandezze fisiche che lo regolano. I metodi di analisi più usati sono le prove di trazione e le prove di flessione: entrambi questi metodi possono essere condotti a creep oppure a rilassamento, laddove nel primo caso si utilizza un dispositivo che applica dei carichi costanti ai provini, permettendo a questi ultimi di deformarsi liberamente, mentre nel secondo caso i provini vengono mantenuti deformati ad un valore costante.

In tutti questi casi non si ricorre a prove impulsive poichè la cinetica di interazione tra polimero e sostanza aggressiva non è così veloce da influenzare il risultato; le prove impulsive sono invece utilizzate per verificare un danneggiamento avvenuto nel polimero per effetto di un'interazione precedente con una sostanza aggressiva.

MISURE DI ENVIRONMENTAL STRESS-CRACKING A CREEP

In questo tipo di misure una serie di provini viene sottoposta a trazione o a flessione per mezzo di carichi noti, diversi fra loro, in modo da sviluppare sollecitazioni costanti nel tempo; contemporaneamente la sostanza da analizzare viene messa a contatto con le superfici dei provini.

La misura consiste nel rilevare il tempo intercorso tra l'istante in cui si applicano simultaneamente carico e sostanza chimica e il momento in cui si formano i crazes su ciascun provino.

Si riportano quindi su un diagramma le sollecitazioni imposte in funzione dei relativi tempi di induzione dei crazes, marcando nel contempo la sollecitazione σ al di sotto del quale i crazes non si formano. Questo valore viene denominato σ critico.

Mediante prove strumentate, utilizzando trasduttori di spostamento o comparatori millesimali, è possibile inoltre misurare l'andamento della deformazione subita dai provini nel tempo e di conseguenza evidenziare eventuali fenomeni di plasticizzazione.

PROVE A TRAZIONE

Nelle misure a trazione ciascun provino è sottoposto ad uno stato di sollecitazione costante in ogni suo punto. Il valore di sollecitazione imposto è dato dal carico applicato P , diviso per la sezione resistente A : $\sigma = P / A$.

PROVE A FLESSIONE

Come nel caso del creep a trazione la misura viene effettuata sottoponendo ciascun provino ad un carico noto.

In questo tipo di prova la distribuzione della sollecitazione e della deformazione nello spessore del provino presenta un profilo "triangolare" e il valore di sollecitazione dipende dal tipo di geometria utilizzata (flessione a 3 o a 4 punti).

La sostanza aggressiva viene messa ovviamente a contatto con la superficie deformata a trazione.

Uno dei test più utilizzati è il Cantilever Test, (vedi figura 1) nel quale si utilizza un singolo provino, incastrato ad una estremità, che viene sottoposto a creep applicando un carico noto all'estremità libera; la geometria del sistema determina una distribuzione delle sollecitazioni che varia linearmente lungo la superficie del provino e che ha il suo valore massimo nel punto di incastro.

Anche qui l'applicazione simultanea del carico e della sostanza chimica permette di osservare l'eventuale formazione di crazes, ma questo metodo presenta notevoli inesattezze qualora si cerchi di calcolare il valore σ critico: infatti la comparsa dei crazes nella zona più stressata (che avviene prima rispetto alle zone meno sollecitate) modifica totalmente la distribuzione del carico lungo il provino, invalidando quindi il valore di σ critico rilevato nella zona sottoposta a stress inferiori, (senza contare che l'eventuale rottura del provino interrompe completamente la prova senza fornire alcun risultato di interesse progettuale).

MISURE DI ENVIRONMENTAL STRESS-CRACKING A RILASSAMENTO

In questo tipo di misura i provini vengono sottoposti a deformazioni costanti, a trazione o a flessione, mentre la sollecitazione necessaria a mantenerli vincolati diminuisce nel tempo per effetto viscoelastico.

Il principio di funzionamento di queste misure è analogo a quello già descritto per le prove di creep: diversi invece sono i risultati poichè la formazione dei crazes è analizzata sulla base dei valori di deformazione ϵ imposti, quindi il valore ingegneristico utile per la progettazione è la deformazione ϵ critica al di sopra della quale, in presenza della sostanza aggressiva, si osserverà formazione di crazes.

Come nel caso delle prove a creep è possibile strumentare la misura rilevando il valore via via decrescente di carico necessario a mantenere i provini ad un valore di deformazione costante.

Per la descrizione delle prove a TRAZIONE e delle prove a FLESSIONE valgono le stesse considerazioni fatte precedentemente per il caso del creep.

Come nel caso delle prove di Stress-cracking a creep anche nelle misure a rilassamento è previsto un tipo di misura che utilizza un singolo provino. Quest'ultimo viene mantenuto a contatto con una dima a forma ellittica, che ha cioè un raggio di curvatura variabile: il provino perciò è sottoposto ad uno stato di deformazione non costante (vedi figura 2).

La formazione dei crazes nella zona più deformata provoca anche qui una variazione dello stato tensionale, che si ripercuote poi sull'esito della misura alle deformazioni più basse. In sostanza la deformazione ϵ critica misurata con questo metodo è diversa da quella misurata con un sistema a più provini a diverse deformazioni, che è invece una misura utilizzabile in campo progettuale.

DESCRIZIONE METODO VEDRIL PER LA MISURA DELLA RESISTENZA ALLO STRESS CRACKING (ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING)

Il metodo sviluppato dalla Vedril utilizza una misura di rilassamento a flessione che prevede l'impiego di un certo numero di provini (sino ad un massimo di 16), ciascuno dei quali è sottoposto ad un valore di deformazione differente.

Il sistema di misura prevede l'impiego di un dispositivo in grado di imprimere a ciascun provino una deformazione per mezzo di un sistema di appoggi regolabili, mediante flessione a quattro punti. (vedi figura 3)

Il valore della deformazione imposta ϵ viene calcolato mediante la relazione $\epsilon = h/2r$ dove h è lo spessore del provino ed r è il raggio di curvatura cui è sottoposto.

A sua volta il raggio viene calcolato sulla base delle distanze

relative fra appoggi interni ed appoggi esterni (peraltro sempre costanti) e sull'innalzamento relativo tra le due serie di appoggi (quest'ultimo responsabile della deformazione), come si può notare dalla figura 3.

La relazione che collega quindi raggio di curvatura del provino alla geometria del sistema è la seguente:

$$r = \frac{2a(3l+2a)}{3f}$$

dove a, l ed f rispettivamente sono: distanza tra appoggi interni ed esterni, distanza tra appoggi interni e freccia laterale, cioè l'innalzamento relativo tra appoggi interni ed esterni.

La peculiarità del sistema di flessione a quattro punti consiste nella possibilità di applicare una deformazione il cui valore è costante lungo tutta la superficie del provino compresa tra i due appoggi interni, a differenza di quanto accade invece nel caso di flessione per tre punti dove la deformazione ϵ è massima al centro del provino e diminuisce verso i due appoggi laterali (vedi figura 4). Questo particolare permette di controllare meglio la misura, avendo a disposizione una superficie molto ampia in cui il fenomeno del crazing si verifica e riducendo così gli errori di indeterminazione.

Riportando in grafico, in funzione delle deformazioni applicate, il tempo di comparsa dei crazes si ottiene in generale una curva che ha un limite, il cui valore corrisponde al livello di deformazione ϵ al di sotto del quale non si ha più formazione di crazes per il materiale a contatto con la sostanza analizzata.

E' possibile rilevare mediante celle dinamometriche a strain-gauge anche il carico necessario a mantenere deformato il provino, che come già anticipato, decade nel tempo per effetto viscoelastico.

Tale decadimento però si manifesta in maniera completamente diversa nel caso in cui i crazes compaiano sulle superfici deformate, oppure nel caso in cui la sostanza aggressiva provochi la plastificazione del materiale, cioè una variazione delle proprietà di rigidità del materiale. Dal confronto degli andamenti misurati e dall'analisi delle curve di modulo elastico, si ricavano delle informazioni che confermano i risultati osservati visivamente.

La relazione tra carichi misurati dai trasduttori e stress applicati sul provino è data, con questo tipo di geometria, dalla seguente equazione:

$$\sigma = \frac{P a (h/2)}{J}$$

dove P è il carico applicato e J è il momento d'inerzia del provino. E' possibile quindi risalire al valore del modulo elastico dalla legge di Hooke $\sigma(t) = \epsilon * E(t)$, qui espressa in modo da evidenziare la dipendenza dal tempo.

La misurazione del carico applicato e del suo decadimento per rilassamento o per meccanismi di rottura, permette anche di quantificare il comportamento del materiale in funzione degli stress applicati, cioè di determinare qual'è il valore massimo di carico che si può applicare per rilassamento, senza che successivamente si verificano crazes per contatto con sostanze aggressive. Imponendo una deformazione ϵ , si applicherà anche uno stress σ il cui valore è determinato dalla legge di Hooke.

ESEMPI DI PROVE DI ENVIRONMENTAL STRESS-CRACKING A RILASSAMENTO

Riportiamo in queste pagine alcuni risultati di misure di resistenza allo stress cracking ottenute con il metodo Vedril. Il primo esempio si riferisce a prove condotte su PMMA, di cui si è misurata la resistenza alla formazione dei crazes dapprima in aria, e successivamente a contatto con sostanze chimiche che si sono rivelate aggressive: una soluzione di alcool etilico diluito al 40% in acqua ed alcool etilico puro.

In figura 5 sono stati riportati i risultati ottenuti nelle tre differenti condizioni; si noti come in presenza di alcool etilico si sia drasticamente abbassata la resistenza al crazing, rispetto a quella rilevata in aria.

In particolare si osservi la differente cinetica di formazione dei crazes: in aria i tempi di formazione sono risultati estremamente lunghi, e, per i tempi imposti, non si è potuto neppure misurare il valore limite sotto il quale non si verifica più la formazione dei crazes (quest'ultimo è rilevabile solo nell'ordine di mesi-anni e vale 0.8%).

Viceversa nel caso dell'alcool etilico il limite di deformazione è determinabile dopo appena 600 secondi; oltre tale limite anche per tempi estremamente lunghi non si osserva più formazione di crazes.

Come secondo esempio riportiamo il comportamento al crazing mostrato da PC e HIPMMA in presenza di benzina super reperita in commercio (vedi figura 6).

Anche in questo caso si noti la differente cinetica di formazione dei crazes, veloce per il PC e più lenta per l'HIPMMA ed i relativi livelli di deformazione limite.

Un altro dato estremamente interessante deriva dall'analisi dei risultati strumentali di modulo elastico a rilassamento da cui si evidenzia, per due provini al di sotto del valore critico di formazione dei crazes (0.4% per HIPMMA e 0,15% per PC), la forte plastificazione subita dal HIPMMA rispetto al PC (vedi figura 7). La plastificazione comporta ovviamente la perdita di funzionalità d'uso del materiale ma non necessariamente un abbassamento della resistenza meccanica all'urto.

A esemplificazione di quanto affermato sono state condotte delle prove di impatto secondo la normativa DIN 53454 senza intaglio provini dei due materiali, precedentemente immersi nella benzina. L'HIPMMA, seppur plastificato, mostrava un aumento di resistenza meccanica rispetto al materiale tal quale (60 KJ/m² contro 50) contrariamente a quanto avveniva nel PC la cui resistenza veniva drasticamente abbassata (da "non rotto" a 15 KJ/m²).

Un esempio più completo riguarda il caso di due diversi PMMA, entrambi per stampaggio ad iniezione, (uno normale ed uno con una formulazione antiurto), che sono stati messi a contatto con una soluzione al 30% toluene e 70% normal-eptano (vedi figura 8).

La misura di stress-cracking anche in questo caso è stata condotta impiegando trasduttori tipo strain gauge mediante i quali si sono rilevati i carichi necessari a mantenere deformati i provini; i moduli elastici di alcuni provini sono riportati nelle figure 9 e 10 in funzione del tempo, espresso in scala logaritmica. Si può notare da questi semplici diagrammi il decadimento del modulo per effetto della formazione dei crazes e

per la successiva propagazione a rottura macroscopica; il confronto con l'andamento del modulo elastico di un provino sottoposto a deformazione, ma non al contatto con la sostanza aggressiva, ci permette di verificare che in questo caso in aggiunta al fenomeno della formazione dei crazes non si verifica l'effetto di plastificazione.

Inoltre da queste curve di modulo elastico, dividendo il valore del modulo al tempo iniziale per il valore di deformazione applicata a ciascun provino, si ricava il carico impresso r all'inizio della prova. Il diagramma di stress cracking relativo a questo calcolo è riportato in figura 11 e ci permette di stabilire quale dei due materiali sopporta un carico maggiore a contatto con quella sostanza. La misura è di notevole interesse poichè risalendo per via teorica o misurando sperimentalmente il valore di tensione residua in un manufatto, che ha subito determinati processi, è possibile stabilire se il manufatto può sopportare o meno il contatto con quella determinata sostanza. Un ultimo esempio riguarda il comportamento allo stress cracking di un copolimero MMA-Stirolo a contatto con alcool etilico diluito al 40% in acqua.

I provini utilizzati per la misura sono stati ricavati in tre differenti maniere: stampaggio a compressione, stampaggio ad iniezione tagliando il provino nella direzione trasversale rispetto al flusso di iniezione ed ancora stampaggio ad iniezione ma con il taglio effettuato in direzione longitudinale rispetto al flusso di iniezione.

I risultati delle tre prove sono mostrati nella figura 12: si noti a riprova di quanto già introdotto, che la resistenza del materiale dipende anche dalle condizioni di preparazione del provino: prendendo come valore di resistenza del materiale quello mostrato dal provino stampato a compressione (esente da orientamenti e tensioni residue) ci si rende conto di quanto la resistenza al crazing negli altri due esempi è influenzata dalle diverse condizioni di preparazione del provino: in questo semplice caso appare evidente che l'orientamento creatosi per effetto del flusso di iniezione provochi un innalzamento della resistenza al crazing qualora si solleciti il provino in una direzione parallela alle linee di flusso e in modo contrario il flusso provochi un abbassamento delle proprietà di resistenza al crazing quando si sollecita il provino in direzione trasversale all'orientamento.

PROGETTARE CON LO STRESS-CRACKING

A nostro giudizio uno degli aspetti più interessanti della misura di resistenza allo stress-cracking consiste nel fatto che i risultati ottenuti non dipendono dalla forma o dallo spessore del provino, e quindi si possono considerare valori "propri" del materiale.

Viceversa essi dipendono dal tipo di metodologia utilizzata per la loro determinazione, ad esempio se a creep o a rilassamento: per questo motivo la destinazione finale del materiale, cioè lo stato di sollecitazione previsto nel manufatto, determina univocamente il tipo di analisi richiesto.

Nel caso in cui i materiali o i manufatti sono impiegati in strutture vincolate, dove il manufatto non è libero di muoversi, ma è obbligato a mantenere particolari forme, anche dovute al proprio disegno, è necessario progettare tenendo conto dei risultati ottenuti nelle prove di rilassamento.

Per impieghi nei quali il manufatto è sottoposto a carichi costanti ed è libero di deformarsi sotto l'azione di quest'ultimi è necessario conoscere i risultati delle misure a creep.

CRITERI DI PROGETTAZIONE

Vediamo ora come si possano utilizzare in linea teorica i risultati delle misure di stress cracking per poter correttamente progettare con un materiale polimerico, tenendo conto anche delle condizioni reali di impiego del materiale e della preparazione del manufatto.

Il danneggiamento irreversibile nel materiale avviene quando la resistenza propria del materiale, che dipende strettamente dai parametri tecnologici e dall'ambiente di esercizio, uguaglia la somma delle tensioni interne, derivanti dai processi di trasformazione, e dalle sollecitazioni applicate dall'esterno.

Riferendosi allo schema generale di figura 13, si noti come, partendo da una generica proprietà del materiale, valutato in aria, essa venga sostanzialmente modificata dalla presenza di un ambiente aggressivo e per effetto della tecnologia di trasformazione (come ad esempio lo stampaggio ad iniezione, la termoformatura, l'estrusione, la piegatura a caldo, la saldatura).

La resistenza residua va confrontata con lo stato tensionale esistente nel materiale, generato dalla somma di tre componenti, quali le sollecitazioni applicate dall'esterno, l'effetto dei concentratori di sforzo dovuti alla forma del manufatto o alla sua lavorazione meccanica, e le tensioni residue derivanti dai processi di trasformazione.

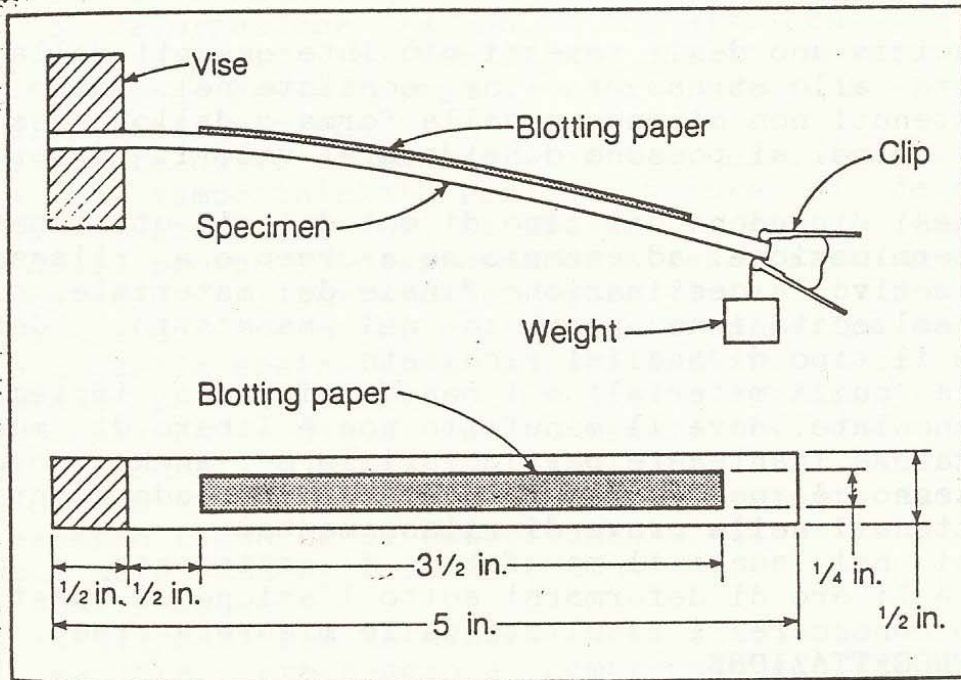


Fig. 1 - CANTILEVER TEST

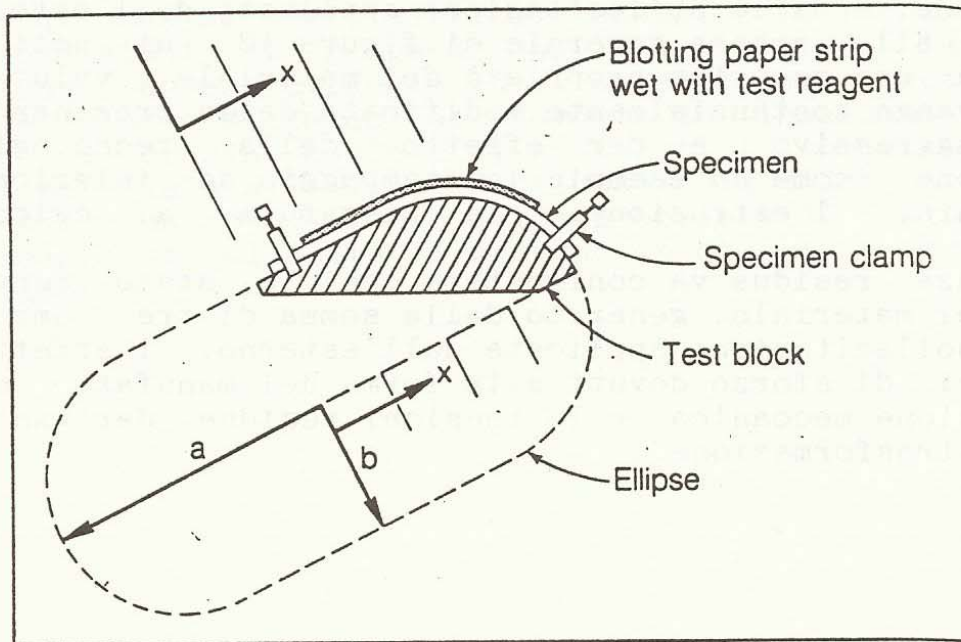


Fig. 2 - Test di rilassamento con dima ellittica

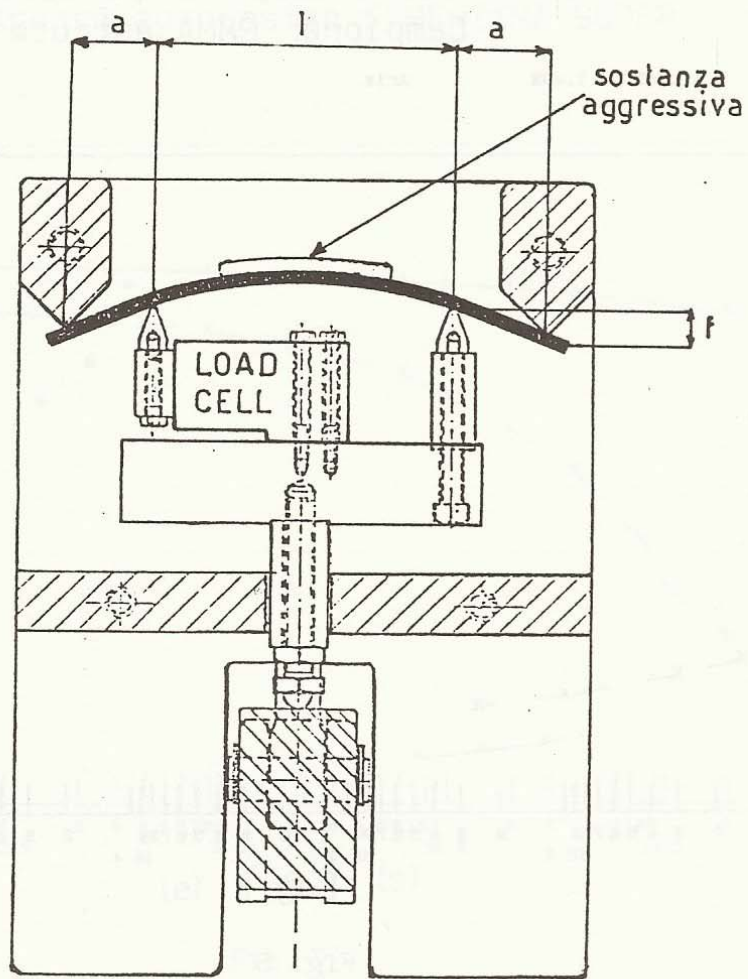


Fig. 3 - Environmental Stress-cracking per flessione a quattro punti

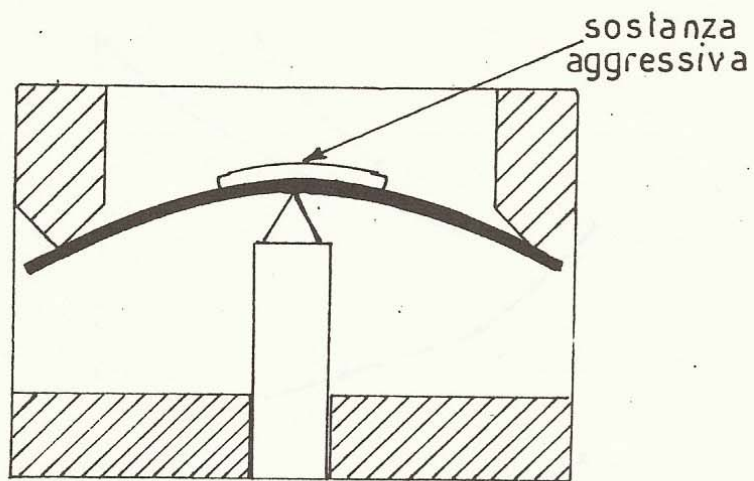


Fig. 4 - Environmental Stress-cracking per flessione a tre punti

ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING

Deformaz. vs. tempo compariz. crazes

Campione: PMMA estruso

Alcool Etílico

Alcool Etil.40%

Aria

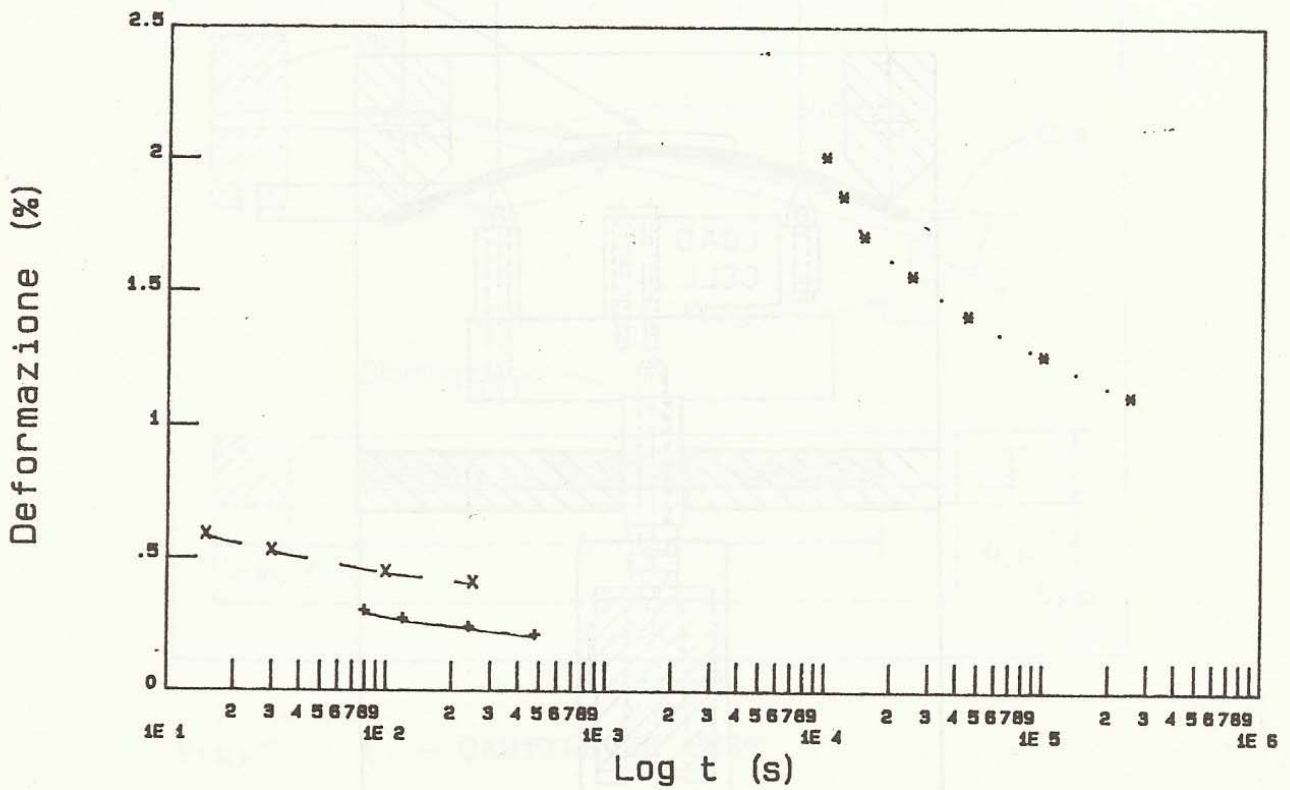


Fig. 5

ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING

Deformaz. vs. tempo compariz. crazes

Sostanza analizzata: BENZINA

PC

HIPMMA

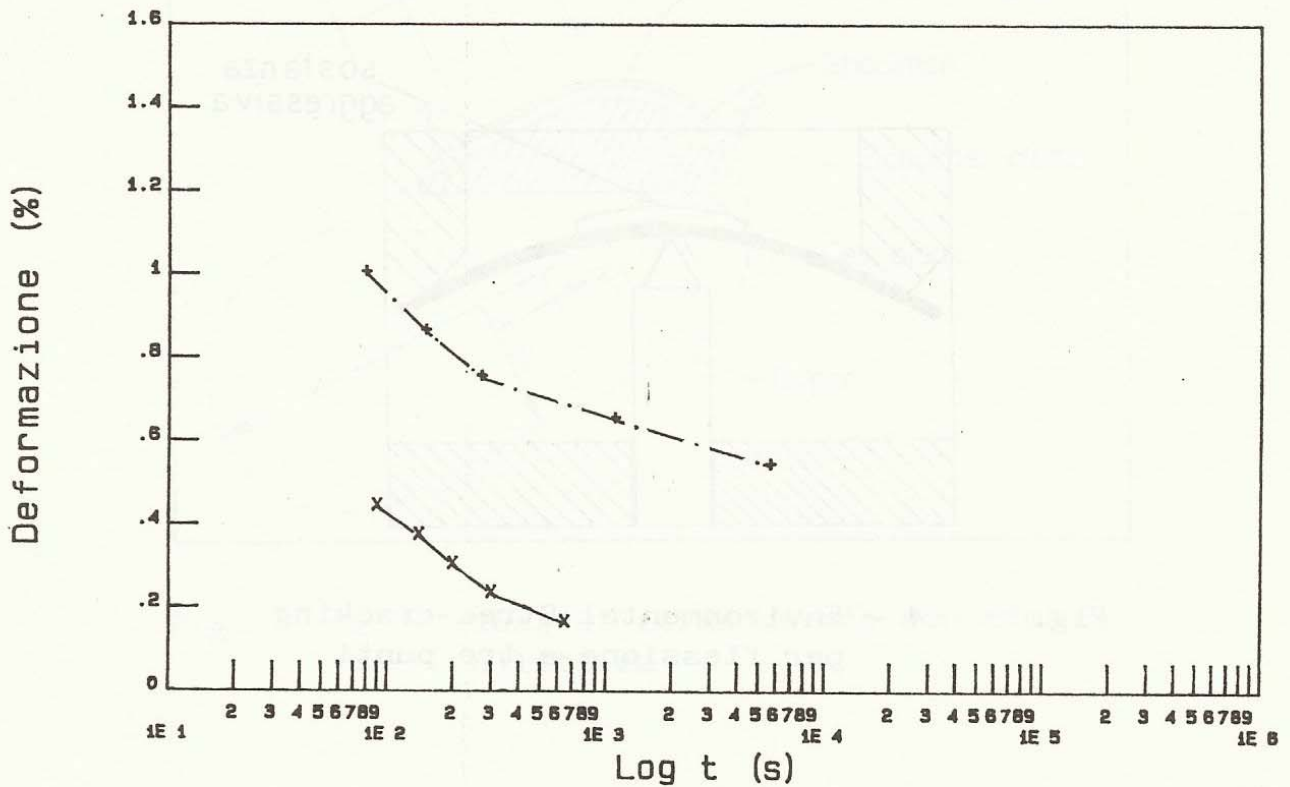


Fig. 6

ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING

Modulo elastico vs. tempo

Agente aggressivo : BENZINA SUPER

POLICARBONATO

HI-PMMA

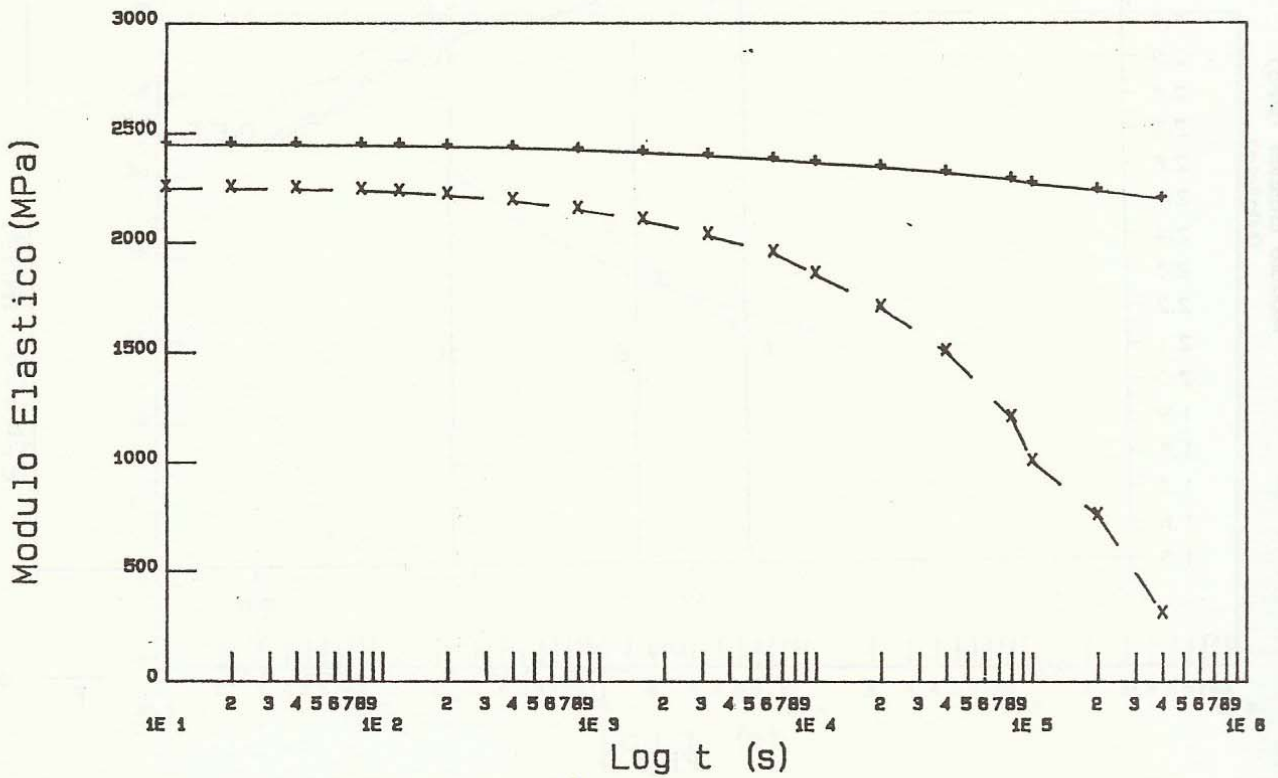


Fig. 7

ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING

Deformaz. vs. tempo compariz.crazes

Sostanza analizzata: TOLUENE/n-EPTANO (30%-70%)

PMMA

HIPMMA

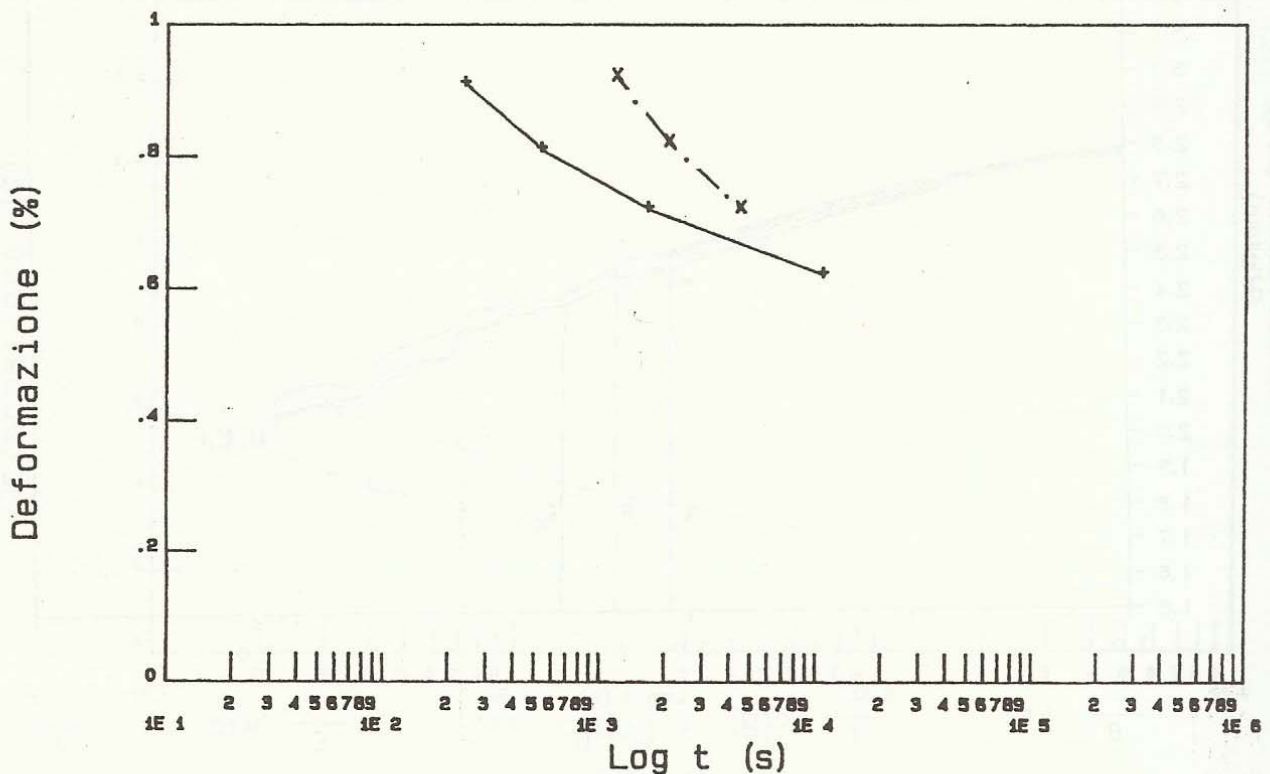


Fig. 8

ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING PMMA

TOLUENE/N-EPTANO 30-70%

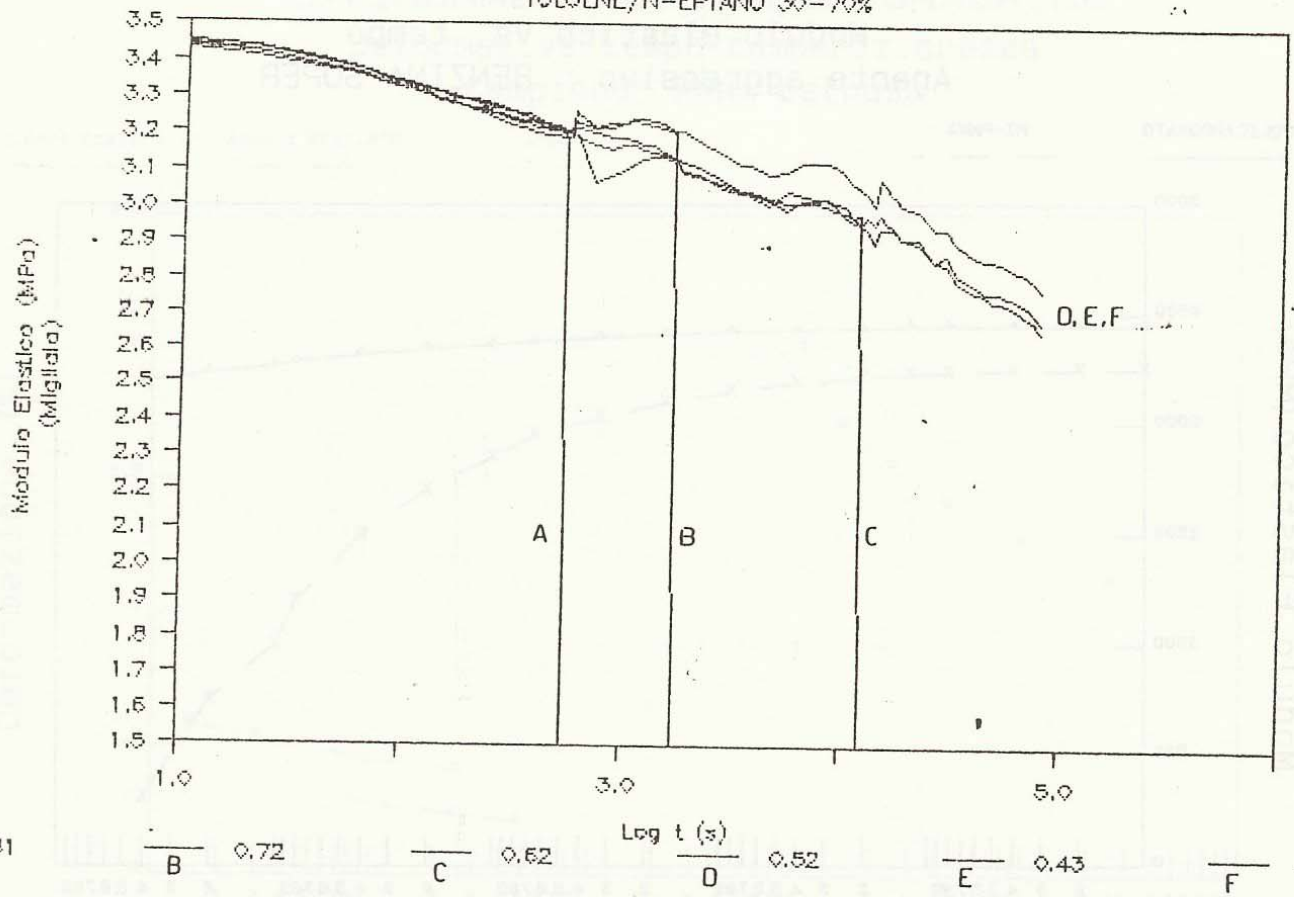


Fig. 9

ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING HIPMMA

TOLUENE/N-EPTANO 30-70%

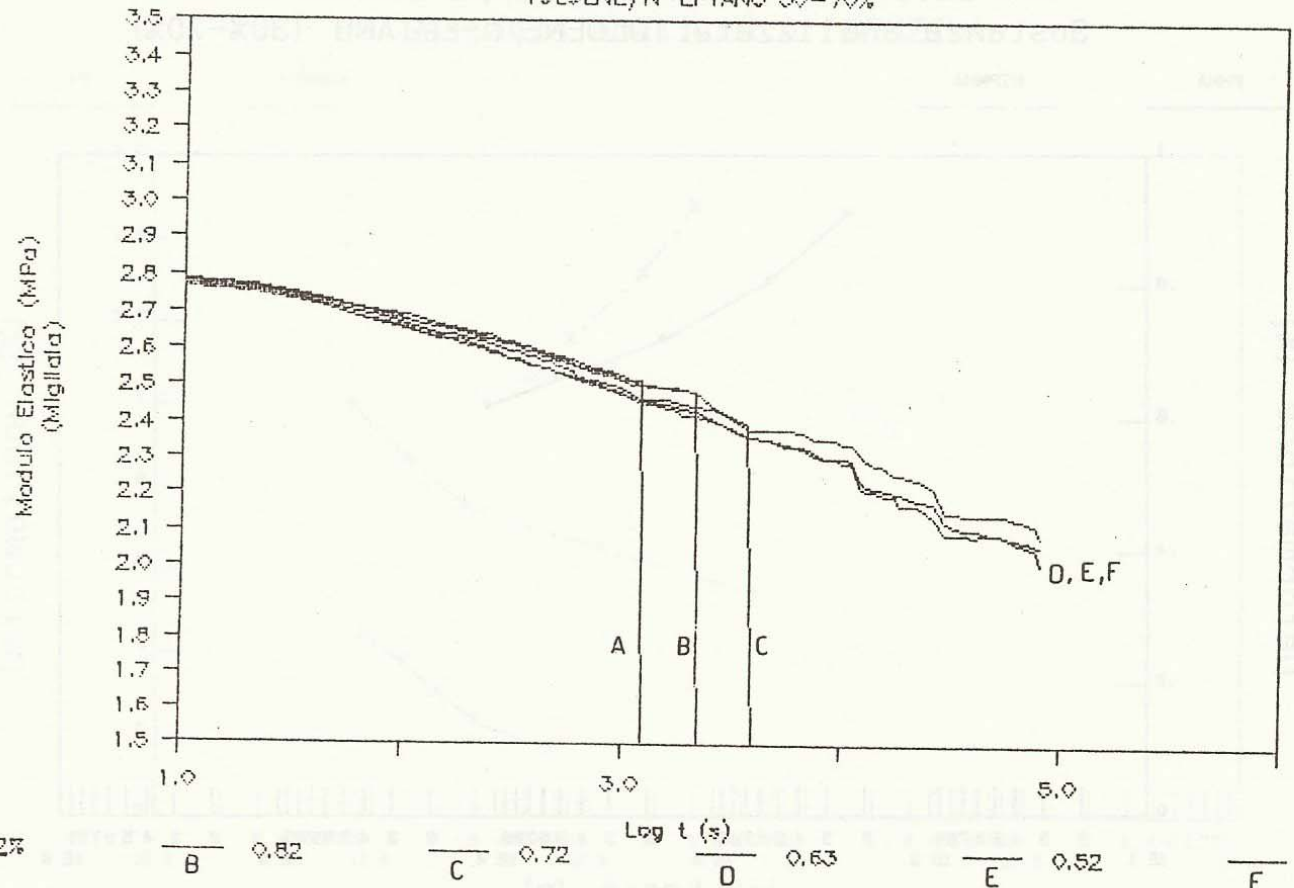


Fig. 10

ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING

Stress vs. tempo compariz.crazes
 Sostanza analizzata: TOLUENE/n-EPTANO (30%-70%)

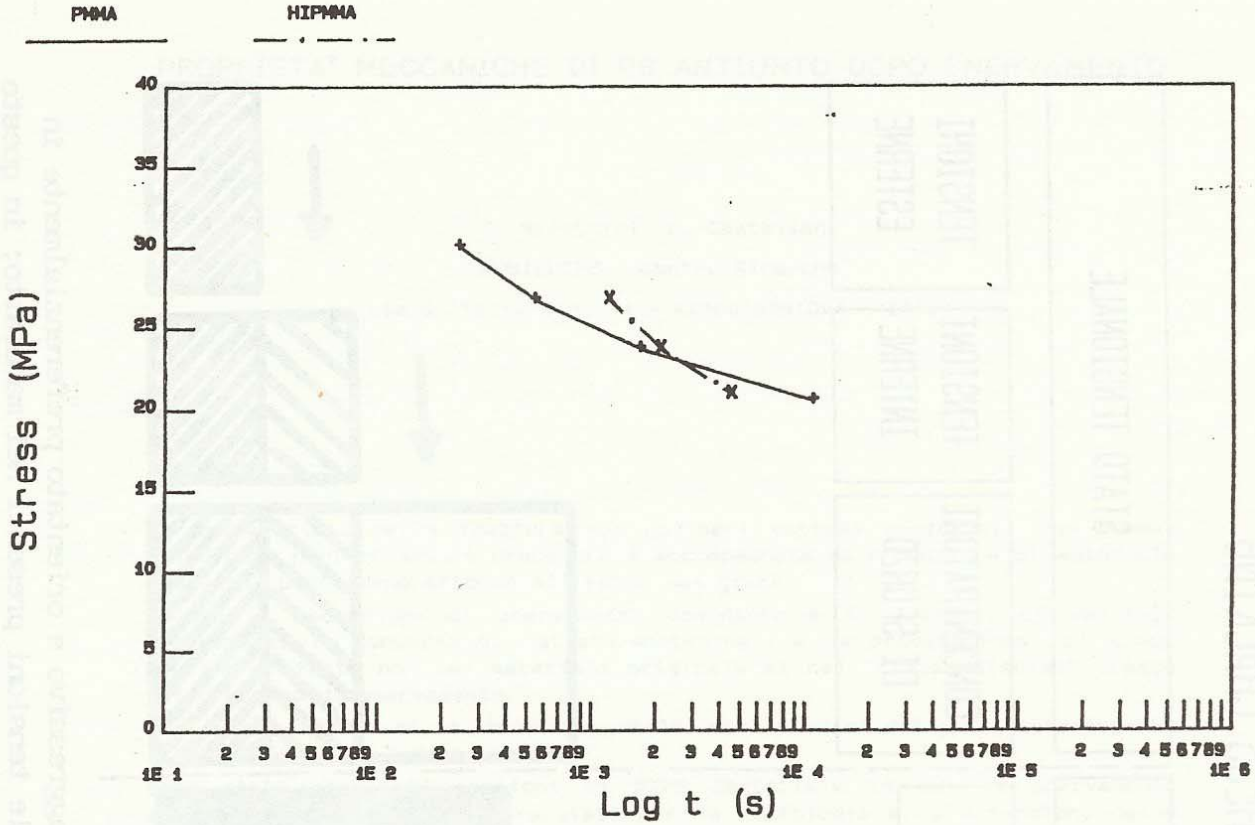


Fig. 11

ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING-Alcool etilico 40%
 Deformaz.vs.tempo compariz.crazes
 Campione: copolimero MMA-ST

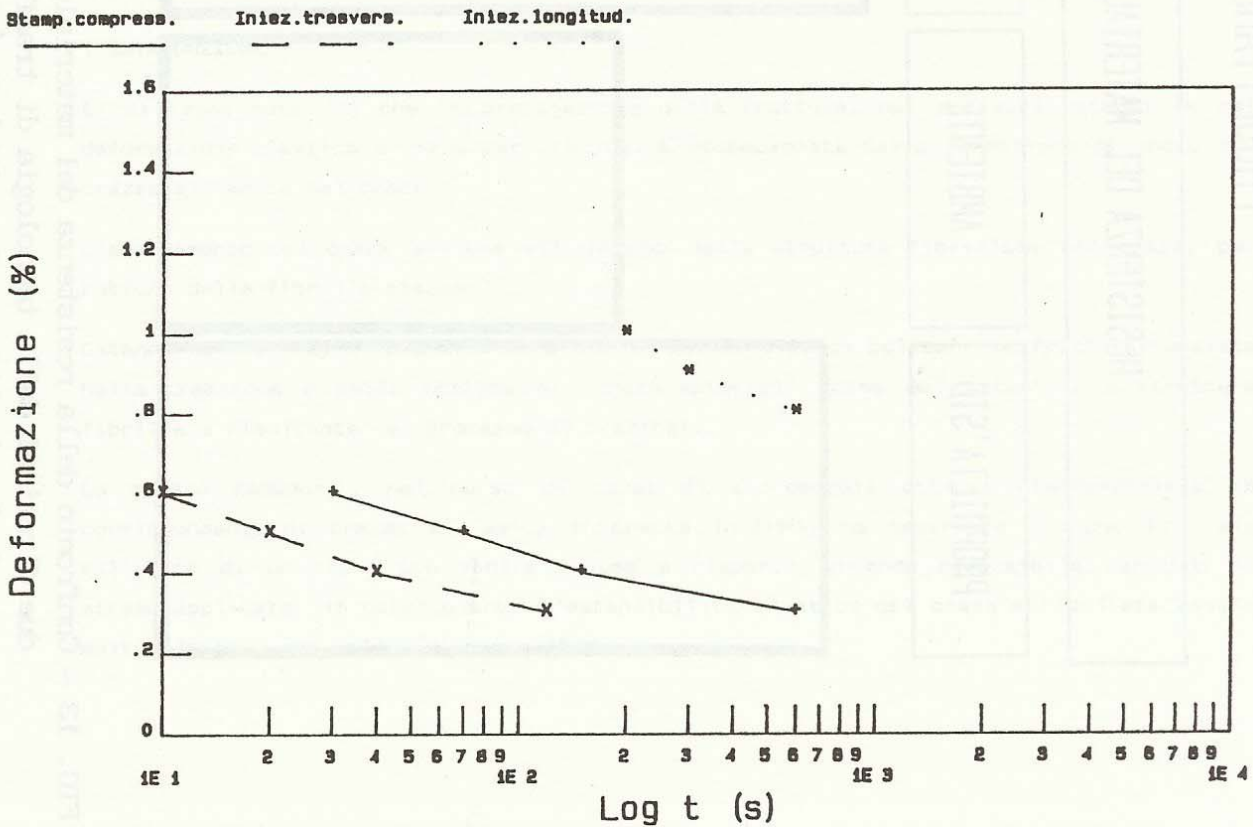


Fig. 12

PROGETTARE CON LO STRESS CRACKING

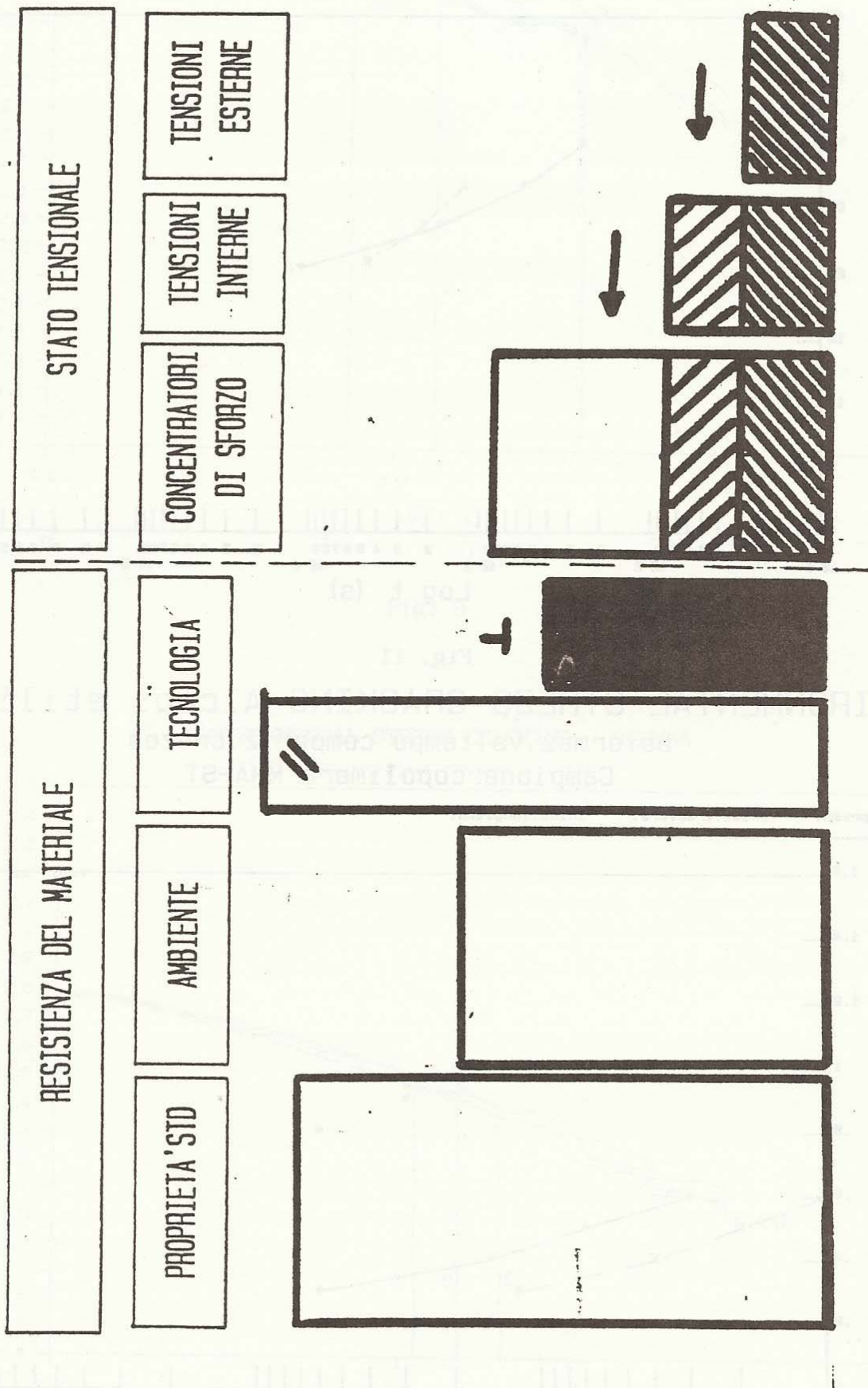


FIG. 13 - Confronto della resistenza del materiale in ambiente aggressivo e orientato preferenzialmente in due direzioni dalla tecnologia di trasformazione con le tensioni presenti nel manufatto; in questo esempio la struttura cede poiché quest'ultime sono superiori alla resistenza del materiale.