

IL METODO DEL LAVORO ESSENZIALE DI FRATTURA: EFFETTI DELLA VELOCITÀ E DELLA TEMPERATURA DI SOLLECITAZIONE SUI PARAMETRI DI TENACITÀ DEL PET

*Alessandro Pegoretti e Theonis Ricco**

Università di Trento, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali, via Mesiano 77 - 38050 Trento - www.ing.unitn.it/~pegorett

** Università di Brescia, Dipartimento di Chimica e Fisica per l'Ingegneria ed i Materiali, via Valotti 9 - 25123 Brescia*

ABSTRACT

La tenacità a frattura di film di PET è stata valutata mediante il metodo del lavoro essenziale di frattura a varie velocità e temperature di sollecitazione. Le componenti del lavoro specifico essenziale di frattura sono risultate essere fortemente dipendenti dalle variabili operative in accordo con schema di riduzione tempo-temperatura.

1. INTRODUZIONE

La natura viscoelastica dei materiali polimerici determina generalmente una dipendenza delle loro proprietà meccaniche dalla temperatura e dalla velocità di sollecitazione. A bassi livelli di deformazione, ossia in regime di viscoelasticità lineare, questa dipendenza è ben descritta per proprietà intrinseche nell'ambito delle leggi costitutive viscoelastiche [1]. Ad elevati livelli di deformazione, in presenza di fenomeni di cedimento, quali lo snervamento e la frattura, è più difficile stabilire una legge di

comportamento o definire delle proprietà intrinseche del materiale in grado di caratterizzare il fenomeno del cedimento e le sue eventuali caratteristiche viscoelastiche.

Un approccio ampiamente utilizzato per caratterizzare il comportamento a frattura dei materiali duttili è il metodo del lavoro essenziale di frattura (EWF) inizialmente sviluppato per i metalli da Cotterell, Reddel and Mai [2, 3] seguendo un'idea originariamente sviluppata da Broberg [4]. Nel metodo EWF la tenacità a frattura è definita nel contesto di un approccio di meccanica della frattura elastoplastica [5], per campioni intagliati in cui la frattura è preceduta da completo snervamento della sezione resistente e crescita stabile della cricca. L'energia associata con la frattura viene ripartita in due parti. Un termine è specificatamente legato alla frattura ed è quindi una proprietà intrinseca del materiale, mentre l'altro è correlato ai processi di deformazione plastica nella regione circostante la zona dove avviene il processo di frattura. Seguendo la notazione proposta da Cotterell et al. [2] il lavoro specifico speso nella zona dove avviene il processo di frattura è detta "lavoro specifico essenziale di

frattura" (w_e) mentre il lavoro dissipato nella zona plastica circostante la cricca è detto "lavoro specifico non-essenziale di frattura" (w_p). Il lavoro essenziale di frattura è risultato essere una proprietà del materiale indipendente, entro certe condizioni, dalla geometria del provino [6].

Lo scopo di questo lavoro è di investigare se e come i parametri di frattura ottenibili su un film sottile polimerico (PET) mediante l'approccio EWF dipendono dalla temperatura e dalla velocità di sollecitazione.

2. ANALISI TEORICA

Secondo l'approccio EWF si assume che il lavoro totale di frattura, W_f , sia la somma di due termini:

$$W_f = W_e + W_p \quad (1)$$

dove W_e (detto lavoro essenziale di frattura) è l'energia nella zona di processo, dove di fatto avviene la frattura, e W_p (detto lavoro non-essenziale di frattura) è l'energia dissipata nella regione esterna interessata ai fenomeni di

deformazione plastica. Assumendo che W_e sia proporzionale alla sezione resistente e che W_p sia proporzionale al volume della zona plastica esterna a quella di processo, possiamo definire i seguenti termini:

$$w_e = \frac{W_e}{BL}; \quad w_p = \frac{W_p}{\beta BL^2} \quad (2)$$

dove w_e è il *lavoro specifico essenziale di frattura* e w_p è un il *lavoro specifico non-essenziale di frattura*, B è lo spessore del campione, L è la lunghezza della sezione resistente (ligament) e β è un fattore di forma della zona plastica che dipende dalla geometria del campione. Inserendo nell'equazione (1) i termini specifici definiti in (2) si ottiene la seguente relazione:

$$W_f = w_e BL + \beta w_p BL^2 \quad (3)$$

che può essere riscritta nel modo seguente:

$$w_f = \frac{W_f}{BL} = w_e + \beta w_p L \quad (4)$$

dove w_f è il *lavoro specifico totale di frattura*.

I parametri w_e and βw_p possono essere valutati mediante interpolazione lineare dei dati di w_f in funzione di L considerando che l'intercetta della retta di regressione per $L=0$ rappresenta w_e mentre la sua pendenza rappresenta βw_p .

La messa a punto di un protocollo sperimentale per il metodo EWF che fissi delle procedure sperimentali e di analisi dei dati tali da garantire una accettabile riproducibilità dei dati è attualmente oggetto di studio del comitato tecnico 4 (TC4) dell' European Structural Integrity Society (ESIS) [5].

Recentemente alcuni ricercatori fra cui Karger-Kocsis *et al.* [7,8], Hashemi *et al.* [9-12] e Ferrer-Balas *et al.* [13], hanno proposto di suddividere il lavoro totale di frattura W_f in due componenti: i) il lavoro W_y correlato all'innesco della frattura; il lavoro W_{nt} correlato alla fase di propagazione:

$$W_f = W_y + W_{nt} \quad (5)$$

Questa ripartizione dell'energia viene generalmente effettuata valutando W_y come l'energia sottesa dalla curva carico-spostamento fino al punto di carico massimo e W_{nt} come l'energia dal massimo fino alla completa frattura del campione [7,9-14]. Ciò presuppone che la cricca inizi a propagare dal punto di carico massimo.

Similmente all'equazione (4) la variazione di w_y e w_{nt} con la lunghezza del ligament può essere espressa come:

$$w_y = \frac{W_y}{BL} = w_{e,y} + \beta_y w_{p,y} L; \quad (6a)$$

$$w_{nt} = \frac{W_{nt}}{BL} = w_{e,nt} + \beta_{nt} w_{p,nt} L; \quad (6b)$$

dove $w_{e,y}$ e $w_{e,nt}$ rappresentano le componenti di innesco e propagazione del lavoro specifico essenziale di frattura mentre $\beta_y w_{p,y}$ e $\beta_{nt} w_{p,nt}$ sono le componenti di innesco e di propagazione del lavoro specifico non-essenziale alla frattura. Considerando le equazioni (5), (6a) e (6b) possiamo scrivere le seguenti relazioni:

$$w_e = w_{e,y} + w_{e,nt}; \quad (7a)$$

$$\beta w_p = \beta_y w_{p,y} + \beta_{nt} w_{p,nt}; \quad (7b)$$

3. DETTAGLI SPERIMENTALI

Questo studio è stato condotto su dei film commerciali (Mylar® della DuPont) di polietilene tereftalato (PET) semicristallino di spessore nominale pari a 52 μm . Campioni di tipo DENT (Double Edge Notched Tension) di larghezza 50 mm (24 per le prove di impatto tensile) e lunghezza 90 mm (con distanza fra gli afferraggi pari a 50 mm) sono stati ottenuti con cricche acute di lunghezza compresa fra 5 e 20 mm. Le prove di trazione a velocità di spostamento della traversa variabili fra 1 e 500 mm/min sono state eseguite mediante una macchina a trazione Instron mod. 4502 dotata di una cella di carico da 1 kN. Mediante una cella termostatica Instron mod. 3119 la temperatura di prova è stata controllata nel range fra 0 e 70 °C. Le prove alla velocità di spostamento di 60000 mm/min (ossia 1 m/s) sono state condotte a temperatura ambiente mediante un pendolo strumentato CEAST nella configurazione di impatto tensile (vedi fig. 1).



Fig.1: Il pendolo strumentato CEAST utilizzato nella configurazione di impatto tensile.

4. RISULTATI

Gli effetti della temperatura e della velocità di prova sulle curve carico-spostamento per una fissata lunghezza di ligament si possono osservare nella Fig. 2a e Fig. 2b, rispettivamente.

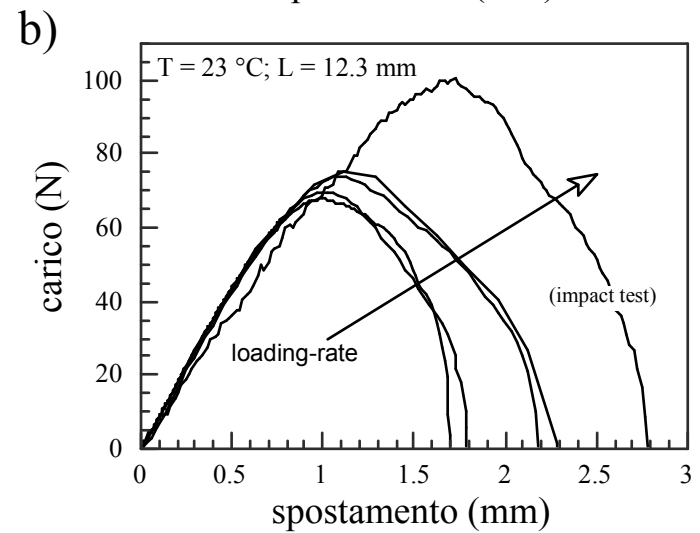
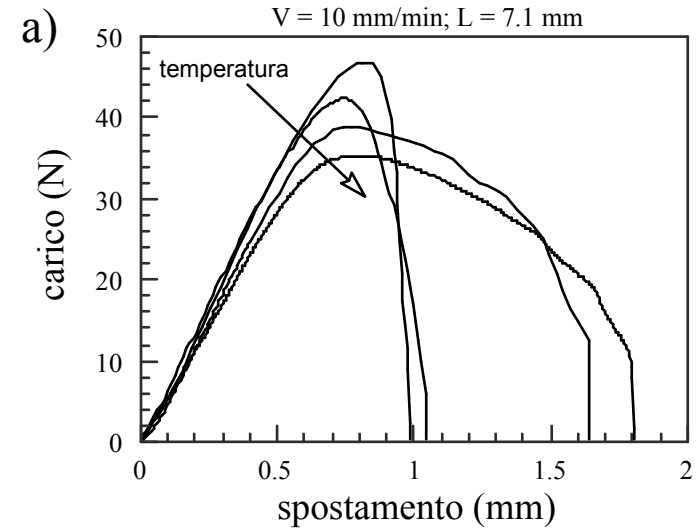


Fig.2: Effetto di temperatura a) e velocità (b) sulle curve carico spostamento di campioni DENT.

Osservando le curve riportate in Fig. 2a si può notare come all'aumentare della temperatura di prova le curve carico-spostamento siano caratterizzate da una diminuzione del carico massimo e da un aumento dell'allungamento a frattura. All'aumentare della velocità di prova le curve presentano invece valori più elevati del carico massimo e, inaspettatamente, un aumento dell'allungamento a frattura. E' opportuno ricordare che questo effetto è già stato precedentemente documentato da Karger-Kocsis e collaboratori sia su film di PET biorientati [15] che su film di copoliestere amorfo [7], e da Plummer et al. [16] per il polioossimetilene ad elevata temperatura. Seguendo la procedura di trattazione dei dati indicati nel protocollo ESIS per il metodo EWF sono stati ottenuti i grafici riportati nelle Fig. 3a e 3b. Come si può osservare i dati di lavoro specifico totale di frattura, ottenuti a varie temperature e velocità, hanno andamenti di tipo lineare al variare della lunghezza del ligament. Una maggior dispersione dei dati si ottiene alla velocità di prova più elevata

(impatto).

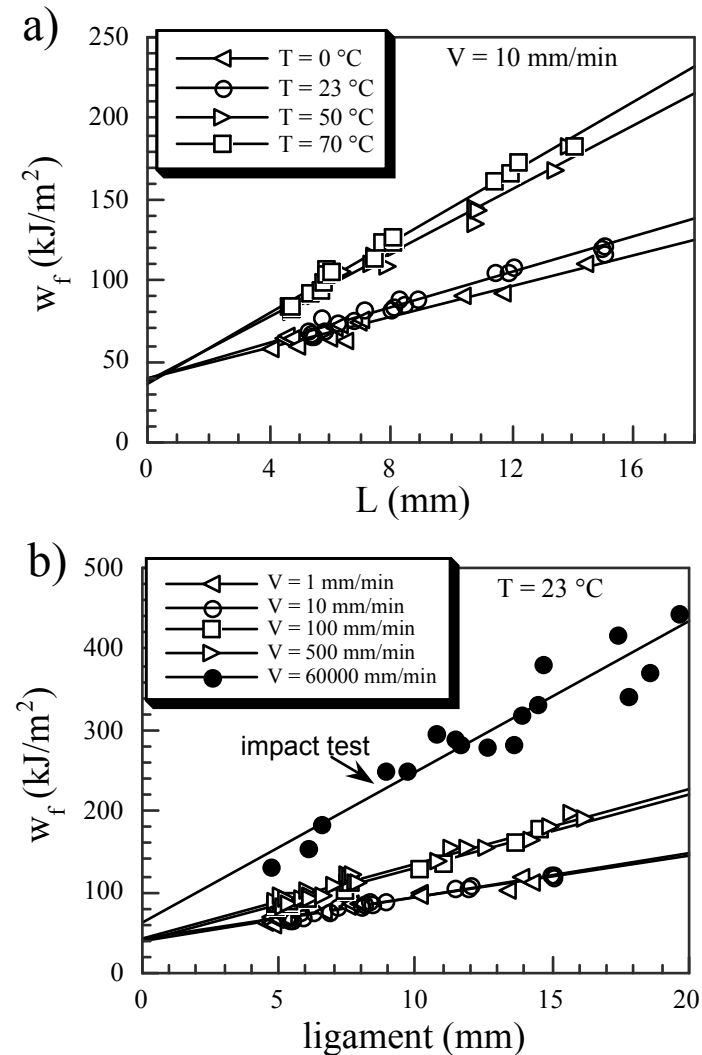


Fig.3: Effetto di temperatura a) e velocità (b) sui

valori di W_f a vari ligament L .

I valori di lavoro specifico essenziale di frattura (w_e) e non essenziale (βw_p) ottenuti a varie temperature e velocità di sollecitazione sono riportati nelle Figure 4 e 5, rispettivamente.

Come si può osservare dalla Fig. 4, all'aumentare della temperatura il lavoro specifico essenziale di frattura decresce leggermente da 41.6 kJ/m² a 0°C a 35.6 kJ/m² a 70°C. Il lavoro specifico non essenziale aumenta invece sensibilmente con la temperatura passando da 4.7 MJ/m³ a 10.9 MJ/m³. È importante osservare che il range di temperatura analizzato in questo lavoro è al di sotto della temperatura di transizione vetrosa (T_g) del materiale. Infatti il picco del fattore di perdita, misurato mediante prove dinamico meccaniche alla frequenza di 1 Hz, è localizzato alla temperatura di 105 °C [17]. Tale andamento dei parametri w_e e βw_p è in accordo con quanto recentemente riportato da Arkhireyeva ed Hashemi [18,19] per film simili di PET semicristallino (Melinex[®] della DuPont).

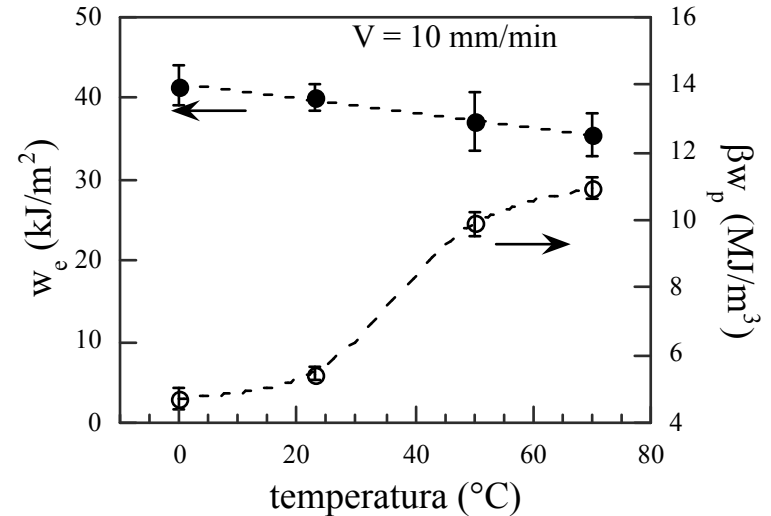


Fig.4: Dipendenza dalla temperatura di sollecitazione dei parametri w_e e βw_p .

Dai dati riportati in Fig. 5 si può notare come il lavoro specifico essenziale di frattura risulti essere praticamente indipendente dalla velocità di spostamento fino a 500 mm/min (con valori oscillanti attorno a circa 40 kJ/m², e che un marcato aumento (fino a 63.7 kJ/m²) si verifica solo in condizioni di impatto. Il lavoro specifico non essenziale aumenta gradualmente con la velocità di prova passando

da 5.2 MJ/m^3 a 18.5 MJ/m^3 . Anche questo comportamento è consistente con i dati di letteratura ottenuti da Arkhireyeva ed Hashemi [18] in un intervallo di velocità di prova molto più ristretto (da 2 a 50 mm/min).

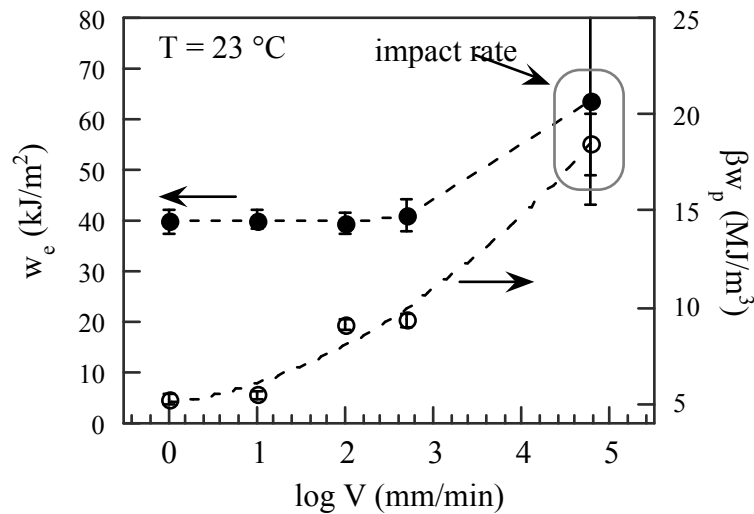


Fig.5: Dipendenza dalla velocità di sollecitazione dei parametri w_e e βw_p .

A questo punto è interessante introdurre la procedura di ripartizione dell'energia che permette di discriminare due componenti del lavoro specifico essenziale di frattura, ossia una componente che caratterizza la fase di

innesco della frattura ed una componente legata alla fase di propagazione. Mediante osservazione delle prove su campioni DENT tramite una telecamera CCD è stato possibile evidenziare che la frattura inizia a propagarsi a partire dal punto di massimo carico. Con riferimento alla Fig. 6 è quindi possibile ripartire il lavoro totale di frattura in due componenti W_y e W_{nt} correlate rispettivamente alle fasi di innesco e di propagazione della frattura.

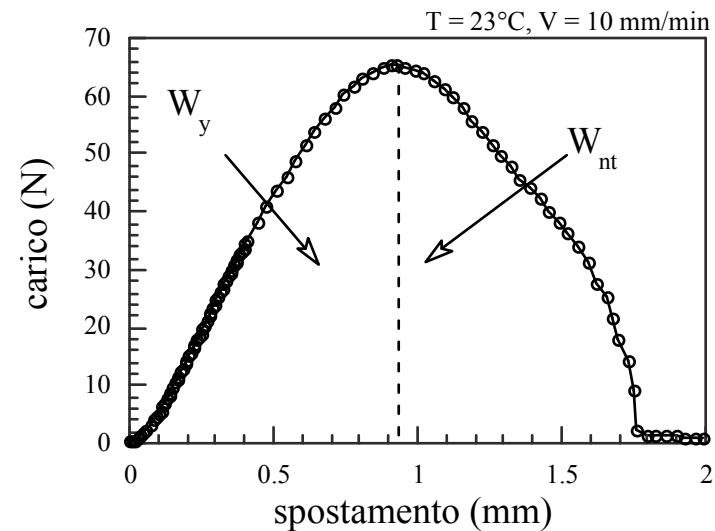


Fig.6: Ripartizione dell'energia totale di frattura secondo le componenti W_y e W_{nt} .

Analizzando tali componenti secondo le equazioni 6a e 6b è possibile identificare una dipendenza lineare dei termini specifici w_y and w_{nt} dalla lunghezza del ligament. Dalle intercette delle rette di regressione lineare è possibile valutare le componenti di innesco e propagazione $w_{e,y}$ and $w_{e,nt}$ del lavoro specifico essenziale di frattura (vedi equazione 7a). Gli andamenti di tali componenti con la velocità di prova (parametrizzati in funzione della temperatura) sono riportati nelle figure 7 ed 8.

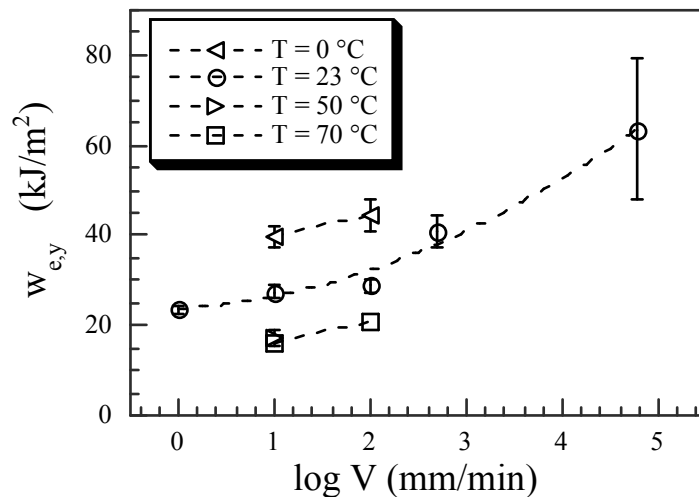


Fig. 7: Dipendenza del parametro $w_{e,y}$ dalla velocità di sollecitazione a varie temperature.

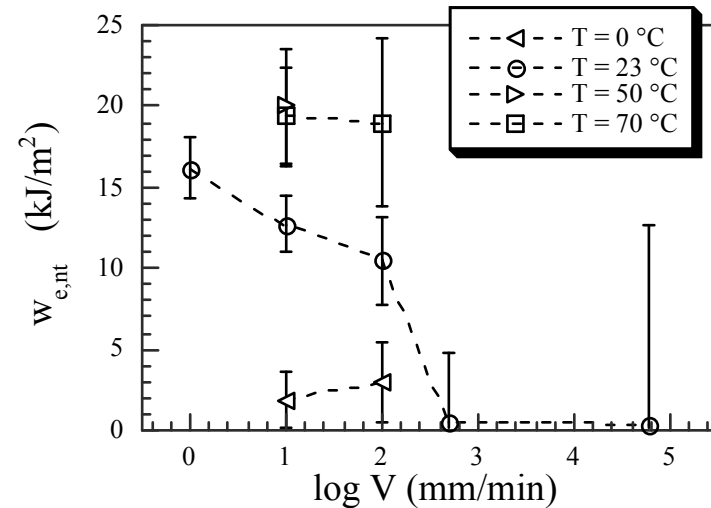


Fig. 8: Dipendenza del parametro $w_{e,nt}$ dalla velocità di sollecitazione a varie temperature.

Risulta evidente come sia $w_{e,y}$ che $w_{e,nt}$ siano significativamente dipendenti, sebbene con andamenti opposti, dalla velocità di prova. In particolare, è interessante osservare come la componente del lavoro specifico essenziale correlata all'innesco della frattura ($w_{e,y}$) aumenta all'aumentare della velocità di sollecitazione (vedi Fig 7) mentre la componente correlata alla fase di propagazione ($w_{e,nt}$)

tende a diminuire (vedi Fig 8). Questo comportamento oltre che per il PET è risultato essere comune ad altri film polimerici quali LLDPE, PP, PA6 [20].

La temperatura ha invece un effetto opposto rispetto alla velocità di sollecitazione sui parametri $w_{e,y}$ e $w_{e,nt}$. All'aumentare della temperatura di prova si osserva infatti una diminuzione di $w_{e,y}$ mentre $w_{e,nt}$ tende ad aumentare.

L'andamento dei dati riportati nelle Figure 7 e 8 suggerisce l'applicazione di un approccio empirico di riduzione dei dati basato sull'assunzione di un'equivalenza tempo-temperatura che è già stato proposto con successo per interpretare fenomeni di frattura nei polimeri [21-26]. Traslando orizzontalmente i dati delle Figure 7 ed 8 secondo un criterio di miglior sovrapposizione è quindi possibile ottenere le "curve maestre" (riferite alla temperatura di 23°C) per le componenti di $w_{e,y}$ e $w_{e,nt}$ del lavoro essenziale di frattura. Tali "curve maestre" sono riportate rispettivamente nelle Figure 9a e 9b.

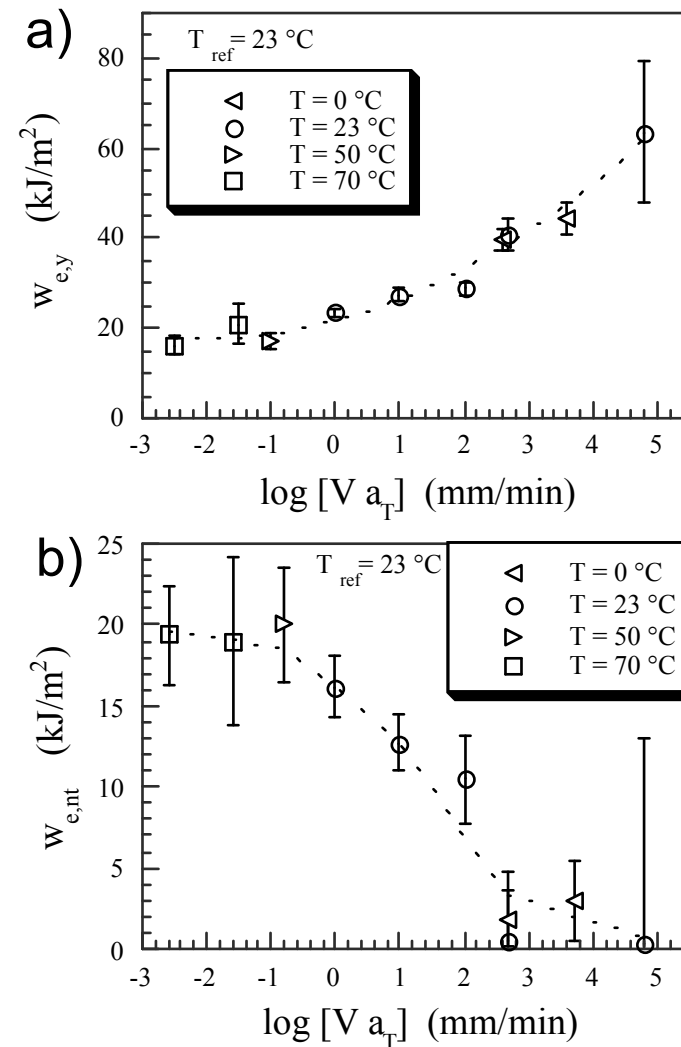


Fig.9: "Curve maestre" di a) $w_{e,y}$ e b) $w_{e,nt}$.

I fattori di spostamento (shift factors) utilizzati per realizzare le curve maestre sono riportati in Fig. 10 in funzione dell'inverso della temperatura assoluta.

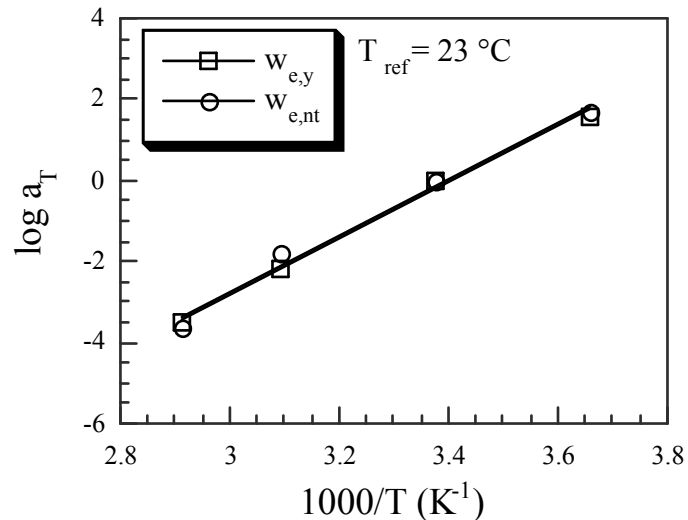


Fig.10: Dipendenza dalla temperatura dei fattori di shift utilizzati per la costruzione delle curve maestre di $w_{e,y}$ e $w_{e,nt}$.

L'andamento di tali fattori di spostamento segue la seguente legge di Arrhenius:

$$\log a_T = \frac{\Delta E}{R T} \quad (8)$$

dove a_T è il fattore di shift orizzontale velocità-temperatura, ΔE è un'energia di attivazione ed R è la costante dei gas. La regressione lineare dei dati riportati in Fig. 10 porta a stimare delle energie di attivazione praticamente coincidenti per le componenti $w_{e,y}$ ($\Delta E = 57.5$ kJ/mol) e $w_{e,nt}$ ($\Delta E = 57.7$ kJ/mol).

5. CONCLUSIONI

La tenacità a frattura di film polimerici di PET è stata misurata a varie temperature e velocità di sollecitazione mediante l'approccio del lavoro essenziale di frattura. Il lavoro specifico essenziale di frattura (w_e) risulta essere scarsamente influenzato sia dalla temperatura (nel range da 0 a 70 °C) che dalla velocità di spostamento fino a 500 mm/min. Le componenti di w_e correlate all'innescò ($w_{e,y}$) ed alla propagazione ($w_{e,nt}$) della frattura risultano invece dipendere fortemente dalle variabili analizzate con andamenti opposti e razionalizzabili sulla base di un principio di equivalenza tempo-temperatura. Sono state quindi costruite delle "curve maestre" relative ai parametri $w_{e,y}$ e $w_{e,nt}$.

BIBLIOGRAFIA

1. Ferry, J.D. (1961). *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons. New York.
2. Cotterell, B., Reddel, J.K. (1977) *Int. J. Fract.* 13, 267.
3. Mai, Y.W., Cotterell, B. (1986) *Int. J. Fract.* 32, 105.
4. Broberg, K.B. (1968) *Int. J. Fract.* 4, 11.
5. Clutton, E. (2001). In: *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*, pp. 177-195, Moore, D.R., Pavan, A., Williams, J.G. (Eds). Elsevier, Oxford.
6. Wu, J., Mai, Y.W. (1996) *Polym. Eng. & Sci.* 36, 2275.
7. Karger-Kocsis, J., Czigány, T., Moskala, E.J. (1998) *Polymer* 39, 3939
8. Karger-Kocsis, J., Czigány, T., Moskala, E.J. *Polymer* (1997) 38 4587.
9. Arkhireyeva, A., Hashemi, S., O'Brien, M. (1999) *J. of Mater. Sci.* 34, 5961.
10. Hashemi, S., Williams, J.G. (2000) *Plast. Rubber & Compos.* 29, 294.
11. Hashemi, S. (2000) *Polym. Eng. & Sci.* 40, 1435.
12. Arkhireyeva, A., Hashemi, S. (2002) *J. of Mater. Sci.* 37, 3675.
13. Ferrer-Balas, D., MasPOCH, M.L., Martinez, A.B., Santana, O.O. (1999) *Polym. Bull.* 42, 101.
14. Karger-Kocsis, J., Czigány, T., Moskala, E.J. *Polymer* (1997) 38 4587.
15. Karger-Kocsis, J., Czigány, T. (1996) *Polymer* 37, 2433.
16. Plummer, C.J.G., Scaramuzzino, P., Steinberger, R., Lang, R.W., Kausch, H.-H. (2000) *Polym. Eng. & Sci.* 40, 985.
17. Pegoretti, A., Guardini, A., Migliaresi, C., Ricco, T. *Polymer* 41 (2000) 1857.
18. Arkhireyeva, A., Hashemi, S. (2001) *Plast. Rubber & Compos.* 30, 125.
19. Arkhireyeva, A., Hashemi, S. (2001) *Plast. Rubber & Compos.* 30, 337
20. Pegoretti, A., Bertoldi, E., Ricco, T. in *preparation*.
21. Knauss, W.G. (1989) In: *Proceedings of ICF 7 Conference, Advances in Fracture Research*, pp. 2683-2711, Salama, K. et al. (Eds). Vol. 4 Houston Texas.
22. Popelar, S.F., Popelar, C.H., Kenner, V.H. (1991) *Int. J. Fract.* 50, 115.
23. Pfel, M.C., Kenner, V.H., Popelar, C.H. (1993) *Eng. Fract. Mech.* 44, 91.
24. Frassine, R., Rink, M., Leggio, A., Pavan, A. (1996) *Int. J. Fract.* 81, 55.
25. Mariani, P., Frassine, R., Rink, M., Pavan, A. (1996) *Polym. Eng. & Sci.* 36, 2758.
26. Pegoretti, A., Ricco, T. (2001) *J. of Mater. Sci.* 36, 4637.