

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica

"Giulio Natta"



**STUDIO DEL COMPORTAMENTO A FRATTURA IN
AMBIENTE ATTIVO DI POLISTIRENE ANTIURTO**

Relatore: Prof. ssa Marta RINK

Ing. Luca ANDENA

Tesi di laurea di:

Andrea MENDOGNI

Matr. Nr. 724716

Anno Accademico 2011-2012

Indice

INTRODUZIONE	1
1. ASPETTI GENERALI	3
1.1 Cenni di meccanica della frattura lineare elastica (MFLE).....	3
1.1.1 Meccanica della frattura lineare viscoelastica	6
1.2 Meccanismi di snervamento nei materiali polimerici	7
1.2.1 Crazing.....	9
1.3 Crazing e frattura	11
1.4 Polimeri tenacizzati con gomma.....	12
1.5 Environmental stress cracking.....	13
1.5.1 Caratterizzazione meccanica.....	15
1.5.1.1 Bell telephone test	15
1.5.1.2 Bent strip method	16
1.5.1.3 Approccio basato sulla teoria della meccanica della frattura lineare elastica	17
1.5.1.4 Stato dell'arte	19
2. DETTAGLI SPERIMENTALI	26
2.1 Materiali utilizzati	26
2.2 Preparazione dei campioni.....	27
2.2.1 Stampaggio	28
2.3 Prove di trazione	28
2.4 Prove di frattura.....	29
2.4.1 Prove preliminari.....	29
2.4.2 Prove di frattura a carico costante.....	31
2.4.2.1 Macchine di prova	31
2.4.2.2 Provini utilizzati	33
2.5 Considerazioni sullo spessore.....	35
3 METODI PER LA DETERMINAZIONE DELLA LUNGHEZZA DI CRICCA DURANTE LE PROVE DI FRATTURA.....	38
3.1 Determinazione della lunghezza di cricca mediante analisi dell'immagine.....	38
3.1.1 Determinazione innesco della frattura	40
3.1.1.1 Metodo visivo	40

3.1.1.2	Norma ISO 13586	40
3.1.1.3	Differenza $K(a(t))/K(a_0)$	41
3.2	Determinazione della lunghezza di cricca mediante curva di cedevolezza	42
3.2.1	Relazione cedevolezza – lunghezza di cricca.....	43
3.2.1.1	Materiale elastico lineare	43
3.2.1.2	Materiale viscoelastico lineare.....	45
3.2.1.3	Studio dell'innescio e della propagazione della cricca	46
3.2.1.4	Aspetti pratici della metodologia	50
A1.	Nomenclatura di riferimento.....	53
A2.	Relazione tra K e la cedevolezza C	53
4	RISULTATI E DISCUSSIONE	55
4.1	Trattamento termico.....	55
4.2	Prove di frattura.....	56
4.2.1	Prove preliminari.....	56
4.2.2	Prove di frattura a carico costante.....	58
4.3	Influenza dell'ambiente attivo	60
4.4	Confronto con geometrie e storie di carico differenti.....	63
4.5	Confronto con i dati presenti in letteratura.....	67
5	OSSERVAZIONI CONCLUSIVE	70
	BIBLIOGRAFIA.....	71

Introduzione

E' sperimentalmente noto che la presenza di determinati vapori o liquidi organici, accelera notevolmente la formazione di craze nei materiali polimerici sottoposti a sforzi, fino al cedimento in tempi e livelli di carico notevolmente inferiori rispetto a quanto non accada in aria. La frattura fragile, anche in materiali dallo spiccato comportamento duttile, insorge molto più rapidamente e il fenomeno è noto come *environmental stress crazing o environmental stress cracking (ESC)*. I polimeri sono suscettibili all'azione di determinati agenti ma l'effetto che ne deriva è dovuto solo ad un'interazione di tipo fisico. Da un punto di vista fenomenologico, si osserva una sensibile accelerazione del fenomeno di frattura senza che si verificano né assorbimento significativo della sostanza attiva a livello del bulk né degrado della struttura molecolare. E' sufficiente la sola diffusione superficiale dell'agente, ed in particolare a livello dei difetti o delle cricche presenti, per innescare ed accelerare il processo di frattura.

La caratterizzazione del comportamento dei polimeri in condizioni di *ESC* è ancora oggi oggetto di forte studio. La complessità del fenomeno risiede nei numerosi aspetti da considerare contemporaneamente: compatibilità chimica, aspetti diffusivi, comportamento viscoelastico del materiale, formazione e propagazione dei *craze* nei polimeri. Inoltre, anche studiando l'interazione tra un polimero e un solo agente chimico, la risposta del materiale può variare vistosamente con lo stato di sollecitazione imposto e con la temperatura di prova. Differenti metodologie di approccio al fenomeno sono state messe a punto per soddisfare esigenze scientifiche e tecnologiche. Nel primo caso si richiede la possibilità di analizzare il fenomeno andando a chiarire i meccanismi e i parametri controllanti. In questo modo è possibile definire linee guida per test prettamente tecnologici più facilmente applicabili a livello industriale e tali da permettere di svolgere attività di controllo qualità e *ranking* di materiali.

Marshall e *Williams* raggiunsero importanti risultati nello studio dell'*ESC* dei materiali polimerici applicando i principi della meccanica della frattura lineare elastica (1). Ulteriori studi (2; 3) si sono avvalsi del medesimo approccio contribuendo a rendere la meccanica della frattura lineare elastica come un valido strumento per la caratterizzazione del comportamento a frattura di materiali polimerici anche in condizioni di *ESC*. La presente tesi si pone lo scopo di valutarne l'applicabilità per la caratterizzazione di polistireni tenacizzati con gomma (*HIPS*), sottoponendo il materiale a prove di *creep* sia in aria che in ambiente attivo (olio di semi di girasole).

Nel primo capitolo vengono richiamati i concetti generali di meccanica della frattura e di ingegneria dei polimeri necessari a comprendere il lavoro svolto; si è inoltre ritenuto opportuno approfondire il fenomeno dell'*ESC* citando una serie di studi presenti in letteratura sia di carattere generale (4) sul fenomeno che specifici sull'*HIPS* (5; 6). Nel secondo capitolo si sono riportati i dettagli sperimentali relativi alle prove meccaniche condotte. Nel terzo capitolo si sono riportati i metodi messi a punto ed utilizzati per il calcolo della lunghezza di cricca durante le diverse prove di frattura condotte. Infine nel quarto capitolo si sono riportati i risultati sperimentali unitamente alle osservazioni finali sul lavoro svolto.

Aspetti generali

Nel presente capitolo si sono voluti raccogliere le teorie fondamentali alla base della tecnica di caratterizzazione studiata e i molteplici parametri che influenzano il fenomeno dell'*Environmental Stress Cracking*.

1.1 Cenni di meccanica della frattura lineare elastica (MFLE)

Alla base della teoria della meccanica della frattura vi è l'ipotesi secondo cui all'interno di un materiale continuo e omogeneo e siano presenti dei difetti, nell'intorno dei quali, si verifica non solo una concentrazione degli sforzi ma anche un'alterazione locale dello stato di sforzo stesso. In questo modo, in corrispondenza di discontinuità, si raggiungono stati di sollecitazione molto superiori al valore di sollecitazione nominale, anche oltre il limite di snervamento del materiale.

Se si considera un corpo contenente una cricca piatta e acuta costituito da un materiale caratterizzato da un comportamento elastico – lineare, definita la modalità di carico (tipo I, II o III - **Figura 1.1**), è possibile definire una grandezza K , detta *fattore di intensificazione degli sforzi* come:

$$K = Y \cdot \bar{\sigma} \cdot \sqrt{\pi a} \quad (1.1)$$

Dove Y è una funzione che dipende unicamente dalla geometria e dalla modalità di carico, $\bar{\sigma}$ è lo sforzo nominale applicato, a è la lunghezza del difetto.

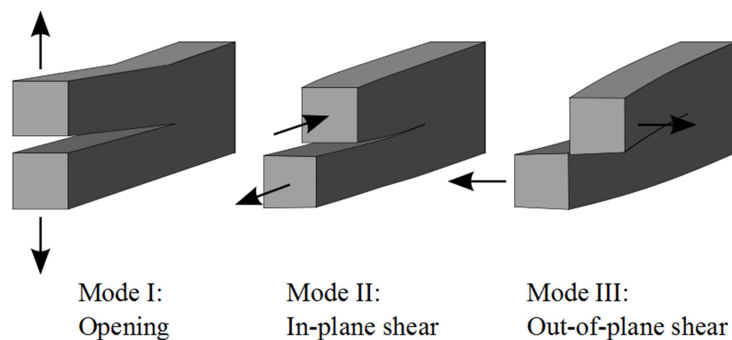


Figura 1.1 - Modalità di apertura della cricca

La condizione per la quale si innesca la frattura si ha quando il K applicato supera un valore critico K_C che risulta essere intrinseco del materiale se sono rispettati determinati vincoli. Esistono infatti delle limitazioni nell'uso di questo criterio. Anche se la teoria è sviluppata ipotizzando un comportamento del materiale elastico lineare,

nell'intorno della cricca il materiale è soggetto ad uno sforzo maggiore rispetto al materiale circostante. Di conseguenza tenderà sicuramente a snervare con conseguente formazione di una zona plastica la cui forma ed estensione dipendono dalle caratteristiche del materiale e dallo stato di sforzo presente. La meccanica della frattura lineare elastica è ancora applicabile purché la zona plastica sia piccola se confrontata con le dimensioni del provino. Una stima dell'estensione della zona plastica può essere fatta mediante la seguente relazione:

$$r_p = \beta \cdot \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad (1.2)$$

Dove σ_y è lo sforzo di snervamento del materiale mentre β è un coefficiente il cui valore assume valori differenti nelle teorie sviluppate sull'argomento da autori diversi. Dugdale ha proposto un'espressione di β pari a $\pi/8$ (7) mentre Irwin, secondo la sua trattazione, ha proposto un valore di β pari a $1/\pi$, nel caso di uno stato di sforzo piano, e $1/3\pi$ nel caso di stato di deformazione piana (8).

Lungo lo spessore all'apice della cricca si passa da uno stato di sforzo piano, vicino alla superficie, ad uno di deformazione piana al centro. Come evidenziato in **Figura 1.2**, la zona plastica è più estesa in corrispondenza della superficie dove è presente uno stato di sforzo piano mentre raggiunge la dimensione minima al centro, dove prevale uno stato di deformazione piana. Dal momento che il fattore di intensificazione degli sforzi critico, K_C , dipende anche dal volume di materiale che, deformandosi plasticamente, riesce a dissipare energia prima della frattura, segue che K_C varia con lo spessore (7).

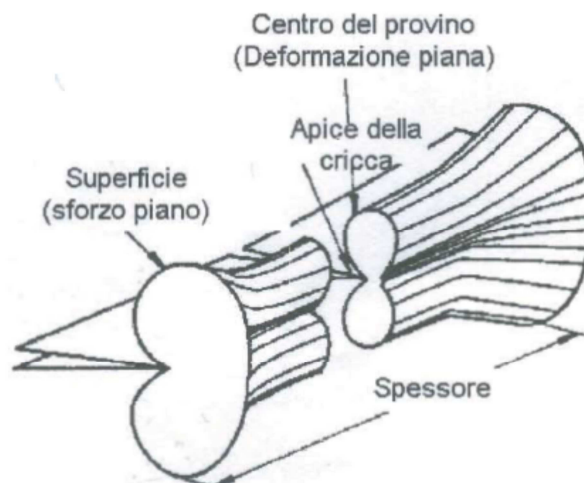


Figura 1.2 - Distribuzione dello stato di sforzo nell'intorno dell'apice della cricca

Lo stato di deformazione piana rappresenta la condizione più critica di sollecitazione ed è accompagnata dal minimo valore di tenacità misurabile per un dato materiale

(Figura 1.3). Pertanto, tale valore, indicato con K_{IC} è identificato come intrinseco del materiale ed indipendente dalla geometria del provino e dalle condizioni di carico, fissati temperatura e ambiente.

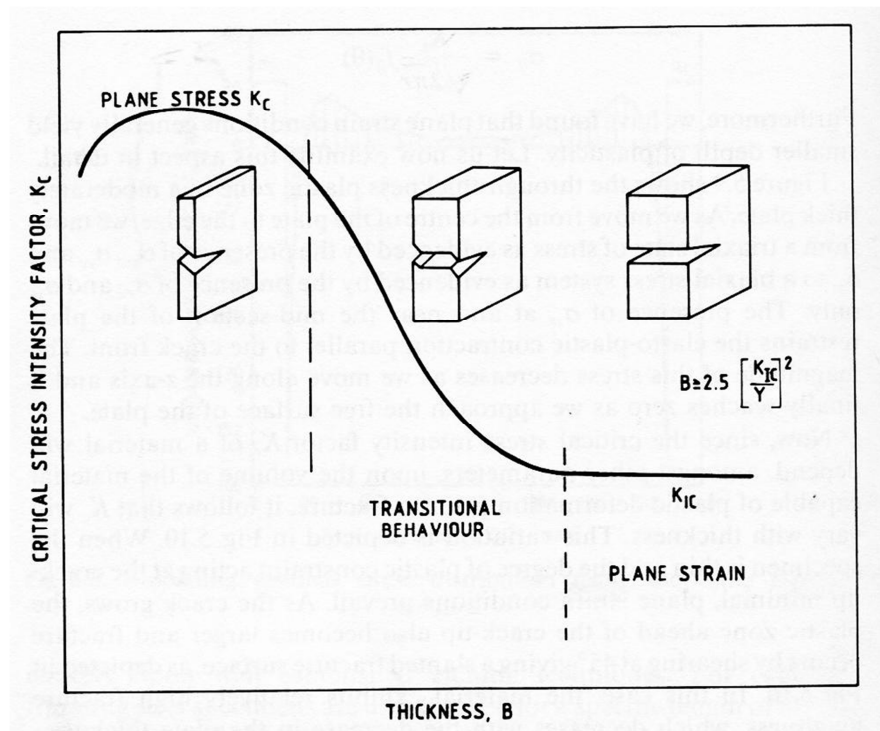


Figura 1.3 - Andamento del valore di K_{IC} con lo spessore (B). Fonte (7)

La norma ISO 13586 prescrive di utilizzare per la determinazione del K_{IC} provini che rispettino i seguenti requisiti dimensionali. Il requisito sullo spessore vuole assicurare la presenza di stato di deformazione piana all'apice della cricca, quelli sulle altre dimensioni a garantire che la zona plastica sia piccola rispetto alle dimensioni del provino:

$$B, a, W - a, h \geq 2,5 \cdot \left(\frac{K}{\sigma_y} \right)^2 \quad (1.3)$$

Dove σ_y è lo sforzo di snervamento del materiale. Fare riferimento alla **Figura 1.4** per le dimensioni $a, W - a, h$.

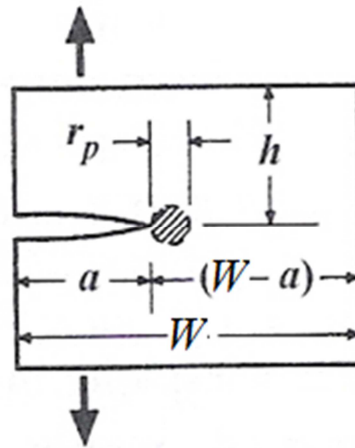


Figura 1.4 - Tutte le dimensioni del provino devono essere maggiori della dimensione della zona plastica.
Fonte (8)

1.1.1 Meccanica della frattura lineare viscoelastica

Nel caso dei materiali polimerici, bisogna tuttavia considerare l'influenza della viscoelasticità che implica una dipendenza temporale nei processi di frattura. Questi avvengono in genere in conseguenza della propagazione lenta di una cricca, originatasi a partire da un difetto, per effetto di una sollecitazione meccanica. Il tempo di frattura, t_f , si può quindi considerare come la somma di due tempi:

$$t_f = t_i + t_p \quad (1.4)$$

in cui t_i (tempo di innesco) è il tempo necessario affinché una cricca si inneschi a partire da un difetto e t_p (tempo di propagazione) è il tempo necessario affinché la cricca raggiunga una lunghezza non più tollerabile (per esempio che diventi passante nel caso di un contenitore). Questi due tempi dipendono dalle caratteristiche del materiale attraverso i parametri di meccanica della frattura, legati alla dimensione dei difetti presenti nel materiale. Uno di questi parametri è il fattore di intensificazione degli sforzi K espresso nell'**eq. (1.1)**. In prima approssimazione, se la dipendenza del modulo del polimero dal tempo è approssimabile con una funzione del tipo legge di potenza, si ha per il tempo di innesco:

$$t_i = A \cdot K^n \quad (1.5)$$

in cui A ed n sono proprietà del materiale. Secondo il criterio energetico proposto da Schapery (9), il tasso di rilascio di energia, G , in funzione del tempo di innesco è pari, nel solo caso di sollecitazione con carico costante nel tempo (*creep*), a:

$$G = K^2 \cdot D(t_i) \quad (1.6)$$

Dove K è il valore del fattore di intensificazione degli sforzi applicato, che rimane tale fino all'innescò, e $D(t_i)$ è il valore della cedevolezza al momento dell'innescò.

Il tempo di propagazione t_p dipende dalla velocità, da/dt , con cui la cricca cresce una volta innescata dal difetto. La correlazione con il fattore di intensificazione degli sforzi K è stata studiata da diversi autori (9; 10) che hanno, in generale, sempre proposto una forma del tipo:

$$da/dt = \dot{a} = B \cdot K^m \quad (1.7)$$

in cui B ed m sono a loro volta caratteristiche del materiale. Diversi autori hanno proposto differenti espressioni, anche complesse, dei parametri B ed m (9; 10).

Le teorie che descrivono il comportamento a frattura dei materiali polimerici considerano il materiale sottoposto a frattura suddiviso in due parti: un continuo con comportamento viscoelastico lineare ed una zona intorno all'apice della cricca, detta zona di processo, che può presentare anche un comportamento non lineare. La zona di processo deve essere comunque di dimensioni sufficientemente piccole da non influenzare il comportamento del continuo circostante. Sotto queste ipotesi, il materiale segue effettivamente i comportamenti lineari, in scala doppio logaritmica, riportati nelle **eq (1.5)** e **(1.7)**.

Occorre richiamare che, dalle principali teorie di meccanica della frattura applicata a materiali viscoelastici (10) si può dedurre che l'**eq (1.7)**, che descrive la fase di propagazione della cricca, non dipende dalla storia di sollecitazione: la velocità \dot{a} dipende solo dal valore del fattore d'intensificazione degli sforzi applicato in quell'istante e non dai valori precedenti. L'**eq (1.5)**, e la forma più generale dell'**eq (1.6)** (9), invece, che descrivono la fase d'innescò della frattura, sono nel caso di materiali a comportamento viscoelastico, dipendenti dalla storia di sollecitazione applicata (carico o deformazione imposta costante, velocità di deformazione...): non è quindi detto che a pari K la frattura avvenga negli stessi tempi per storie differenti.

Questa dipendenza implica che occorre prestare attenzione alle condizioni in cui si determinano i parametri delle **eq (1.5)** e **(1.6)**; al contrario quelli dell'**eq (1.7)** possono essere determinati in un qualunque esperimento senza correre il rischio di commettere errori.

1.2 Meccanismi di snervamento nei materiali polimerici

I principali meccanismi che possono portare a deformazioni plastiche nei polimeri sono snervamento per scorrimento (*shear yielding*) e *crazing*. Nel caso in cui il meccanismo di snervamento sia *shear yielding*, a livello macroscopico, il materiale manifesta un comportamento duttile e le deformazioni plastiche avvengono a volume

costante con notevoli variazioni nella forma dei provini (strizione). Il meccanismo di snervamento per *crazing* è riscontrabile principalmente in polimeri amorfi vetrosi quando sottoposti a trazione ed è solitamente il precursore della rottura fragile. Le deformazioni plastiche, estremamente localizzate, sono accompagnate da un aumento di volume a seguito della formazione di microvuoti in corrispondenza delle zone snervate (**Figura 1.5**).

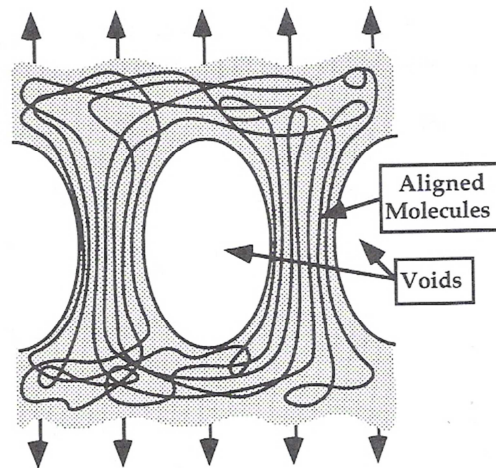


Figura 1.5 - Formazione di craze in polimeri vetrosi. Formazione di vuoti tra fibrille, che sono gruppi di macromolecole orientate. Fonte (8).

I due meccanismi sono competitivi: il meccanismo di snervamento dominante dipende da svariati fattori quali temperatura, velocità di deformazione, struttura molecolare, stato di sforzo e presenza di liquidi aggressivi. Facendo riferimento alla **Figura 1.6**, l'involuppo relativo delle curve relative ai criteri di snervamento (von Mises modificato per lo *shear yielding* e Sternstein e Ongchin per il *crazing*) varia al variare dei parametri precedentemente elencati rendendo possibile il fenomeno di *shear yielding* anche in polimeri dallo spiccato comportamento fragile.

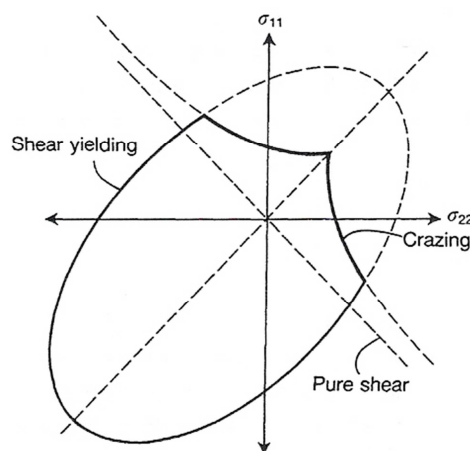


Figura 1.6 - Involuppo delle curve relative ai criteri di snervamento per i polimeri. Da notare in particolare la dipendenza del meccanismo di snervamento rispetto allo stato di sforzo. Fonte (11)

Qualsiasi sia il polimero considerato (1), all'apice di una cricca è più probabile lo snervamento per *crazing* data la presenza di uno stato di sforzo triassiale. Solo per alcuni materiali, e solo per determinate temperature di prova e geometria del provino, è stata verificata la presenza di *shear yielding* all'apice della cricca (8).

Dal momento che i materiali caratterizzati nel corso dell'attività sperimentale del lavoro di tesi snervano per *crazing*, si è ritenuto opportuno approfondire l'argomento.

1.2.1 Crazing

Lo snervamento per *crazing* si sviluppa attraverso la formazione e il successivo accrescimento di strutture denominate *craze* (Figura 1.7). I *craze* sono il risultato di deformazioni altamente localizzate in corrispondenza delle quali si ha la formazione di microvuoti e fibrille fortemente orientate che ostacolano un'ulteriore apertura del *craze* stesso.

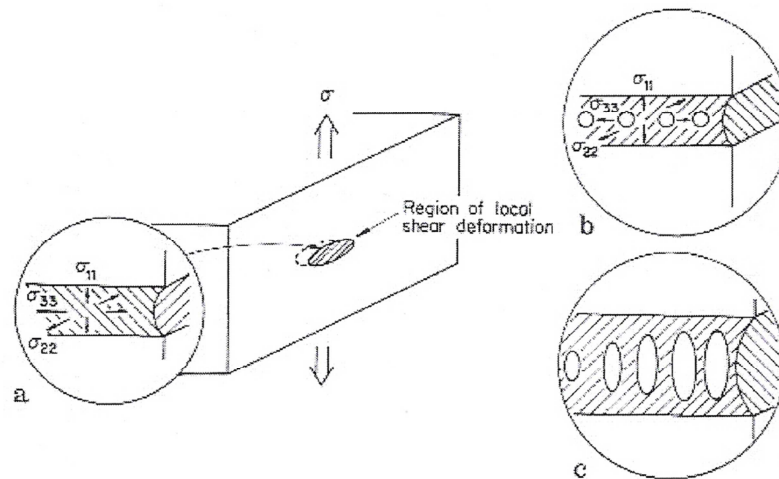


Figura 1.7 - Nucleazione dei craze

In polimeri omogenei come PS e PMMA i *craze* si innescano principalmente in prossimità dei difetti presenti nel materiale quali imperfezioni superficiali, particelle estranee o zone ad alto volume libero. Le prove effettuate da Argon e Hanoosh (12; 13) su provini a rugosità controllata, hanno permesso di correlare l'aumento del numero di *craze* innescati con l'incremento della rugosità a parità di sollecitazione imposta. Limitando il numero di difetti presenti si nota un innalzamento del valore dello sforzo di innesco del *craze* fino a livelli in cui è possibile osservare snervamento per scorrimento anche in polimeri fragili (12). E' stato inoltre rilevato che la formazione di *craze* è dipendente dal tempo (12; 13): quando il materiale è sottoposto a sollecitazione, esiste un intervallo iniziale di tempo al di sotto del quale non si osserva formazione di *craze*, e al di sopra del quale, invece, il numero di *craze* e le loro dimensioni aumentano.

Il successivo processo di accrescimento avviene in due fasi distinte e simultanee: propagazione del fronte, con formazione di nuove fibrille, e accrescimento del *craze*, con l'allontanamento delle superfici e l'allungamento delle fibrille.

La propagazione ha luogo in direzione normale rispetto alla direzione del massimo sforzo ed è comunemente illustrata secondo il modello dell'instabilità del menisco di Taylor (14). La teoria era stata originariamente derivata sperimentalmente dallo studio dell'interpenetrazione di due fluidi di diversa densità. In questo contesto, i due fluidi sono rappresentati dalla zona snervata, ricca di vuoti dovuti alla struttura tipica del *craze*, e il materiale non deformato. Il fronte di propagazione del *craze*, in cui sono presenti queste due fasi, non è planare ma presenta una forma ondulata da cui vengono gradualmente a formarsi nuove fibrille con velocità dipendente dall'energia della superficie creata.

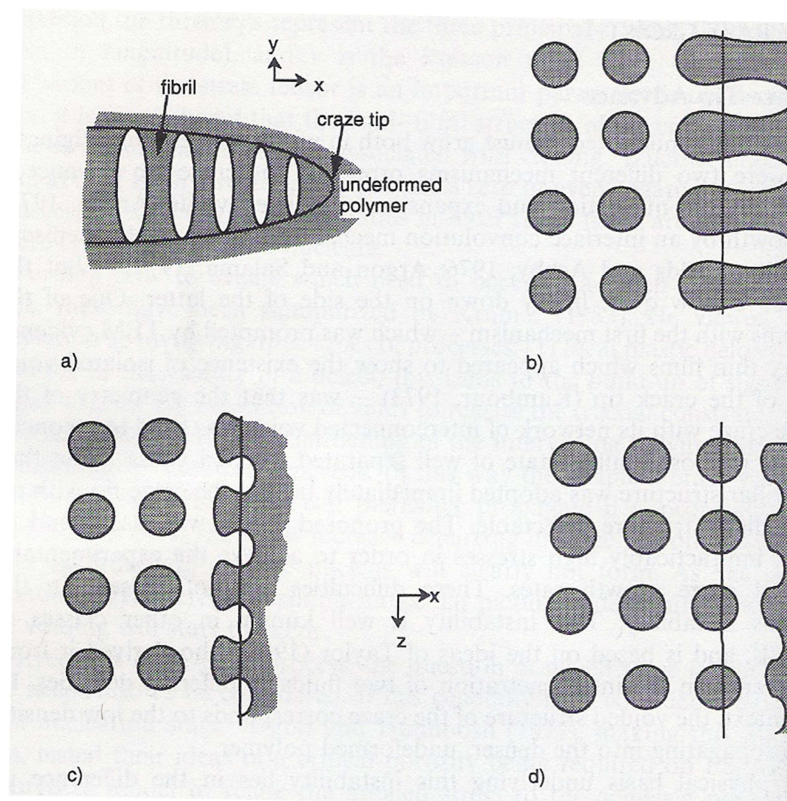


Figura 1.8 - Instabilità del menisco e formazione di nuove fibrille. Fonte (14)

Mentre il fronte del *craze* propaga, i due piani, tenuti insieme dalle fibrille, tendono a distanziarsi in direzione parallela allo sforzo presente. Le fibrille tendono quindi ad estendersi secondo due possibili meccanismi (14): per *creep*, dovuto allo sforzo agente, con un conseguente aumento del rapporto di stiro, oppure richiamando ulteriore materiale dal *bulk* nelle fibrille, mantenendo così costante il rapporto di stiro.

Il cedimento delle fibrille in un *craze* porta all'innesco e successiva propagazione della cricca. Come spiegato nel paragrafo successivo, la resistenza delle fibrille riveste un ruolo fondamentale nei processi di frattura.

1.3 Crazing e frattura

Come mostrato in letteratura (15) la tenacità a frattura dei polimeri, in particolare degli amorfi, è direttamente proporzionale alla capacità delle fibrille di trasmettere e distribuire il carico tra le pareti del *craze* limitandone così un'ulteriore apertura. Questa capacità dipende dalla quantità e resistenza degli *entanglements* tra le catene polimeriche presenti nelle fibrille il cui numero è proporzionale al peso molecolare del polimero. Il diagramma in **Figura 1.9** riporta i risultati di prove di *MFLE* condotte su provini di PS e PMMA e mostra come la correlazione fra tenacità e numero di *entanglements* per catena presenti un limite inferiore e un limite superiore caratteristici del polimero. Il limite inferiore è legato al valore minimo di energia richiesto per la formazione di nuove superfici ed è pertanto stimabile conoscendo il valore dell'energia superficiale Γ_s del polimero considerato. Nel caso del PS e del PMMA è circa pari a 40 mJ m^{-2} (15) e quindi il minimo valore possibile per G_{IC} è pari a $2\Gamma_s \approx 80 \text{ mJ m}^{-2}$.

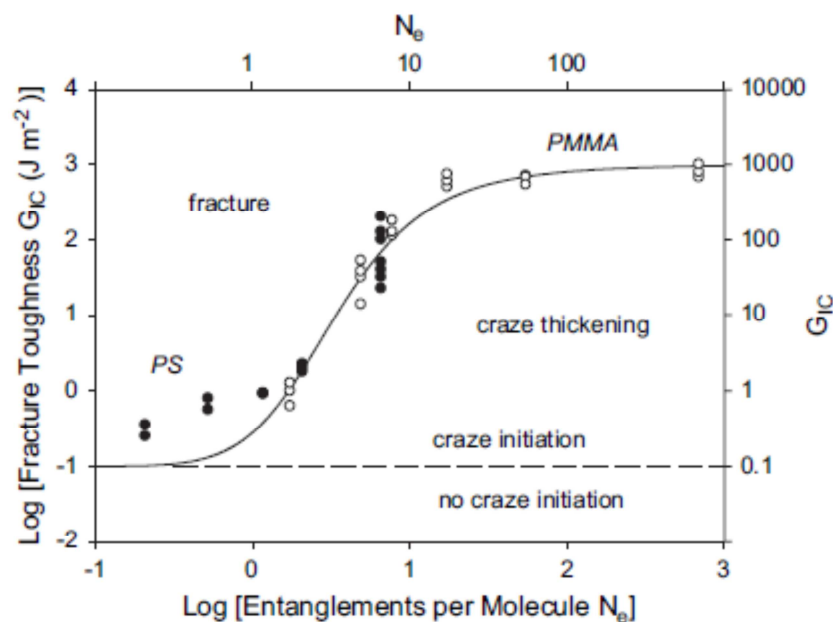


Figura 1.9 - Correlazione tra tenacità a frattura G_{IC} e il numero medio di entanglements per catena (N_e).

PS (●); PMMA (○) - Fonte (15)

Dal diagramma è possibile notare come i valori più bassi di tenacità per il PS siano circa 250 mJ m^{-2} , molto prossimi al valore minimo teorico calcolato. L'energia in eccesso, rispetto a quella minima teorica, è richiesta per il *disentanglements* delle catene polimeriche presenti nelle fibrille. L'aumento del peso molecolare del polimero

comporta un incremento del numero di *entanglements* presenti ed è quindi corretto aspettarsi un conseguente aumento della tenacità del materiale. Tuttavia, oltre un certo valore del peso molecolare, la mobilità delle macromolecole diminuisce a tal punto che non è più possibile avere flussi di materiale che permettano fenomeni di *disentanglements*: la frattura avviene quindi per fenomeni di scissione delle catene e la tenacità del materiale diventa indipendente dal peso molecolare raggiungendo così il suo limite superiore. La diffusione di agenti plasticizzanti ha come conseguenza primaria l'aumento del volume libero all'interno del polimero, con conseguente diminuzione della T_g che può assumere valori inferiori alla temperatura ambiente (16). In queste condizioni la mobilità delle macromolecole è molto elevata e sono quindi favoriti i fenomeni di *disentanglements*.

1.4 Polimeri tenacizzati con gomma

La dispersione di particelle elastomeriche in un polimero amorfo è una buona tecnica per incrementarne la tenacità. I gradi di HIPS contengono una percentuale in peso compresa tra il 6% e il 10% di gomma sintetica, normalmente polibutadiene, sotto forma di sfere del diametro di 0,5 – 5 μm . Le particelle di gomma non sono tuttavia delle sfere omogenee ma presentano una struttura decisamente più complessa: la fase gommosa continua occupa infatti solo il 20% del volume totale della sfera mentre il restante 80% è composto da matrice polistirenica.

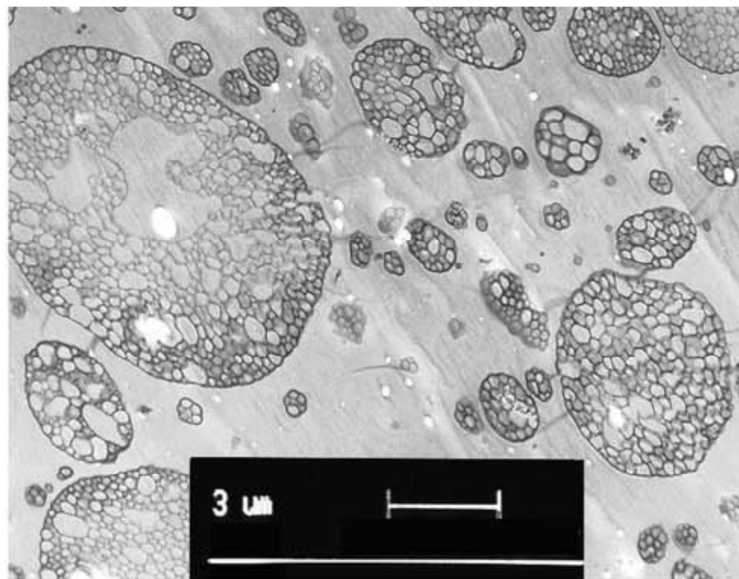


Figura 1.10 - Morfologia della fase gommosa in HIPS. Fonte

Introducendo percentuali in volume dell'8% di polibutadiene nella formulazione, è possibile ottenere nel materiale finale il 35 – 40 vol.% di particelle con la morfologia appena descritta (17).

Lo snervamento per crazing è un meccanismo di deformazione plastica che assorbendo energia incrementa il valore critico di energia di frattura G_c . L'introduzione di microsferiche di gomma all'interno di una matrice fragile consente di favorire deformazioni plastiche altamente localizzate. A seguito della deformazione macroscopica del materiale le particelle si comportano come punti di intensificazione degli sforzi generando nel loro intorno *microcraze* che contribuiscono ad assorbire elevate quantità di energia (18). Al contrario del polistirene puro, dove si formano pochi craze di dimensioni maggiori, nell'HIPS si ha la formazione di un numero elevatissimo di craze di dimensioni minori che offrono una maggiore resistenza ai fenomeni di frattura (1). La stabilizzazione meccanica offerta dalla fase gommosa è determinante per la formazione della fitta rete di *craze*.

1.5 Environmental stress cracking

L'*Environmental stress cracking* è un fenomeno per il quale si verifica una notevole accelerazione del processo di frattura di un manufatto in materiale polimerico a seguito dell'azione sinergica di un particolare agente chimico e di una sollecitazione meccanica imposta. L'assorbimento del fluido è altamente localizzato, soprattutto in corrispondenza di punti soggetti a sforzi elevati o difetti, come ad esempio un *craze* all'apice di una cricca; il fluido assorbito plasticizza localmente il materiale riducendone la soglia di snervamento e promuovendo la formazione di *craze*. L'agente attivo non provoca di norma un degrado a livello della struttura chimica ma piuttosto, instaura con il materiale un'interazione di tipo fisico interferendo con i legami secondari tra le catene polimeriche e accelerando così i processi di *disentanglements* (Figura 1.11).

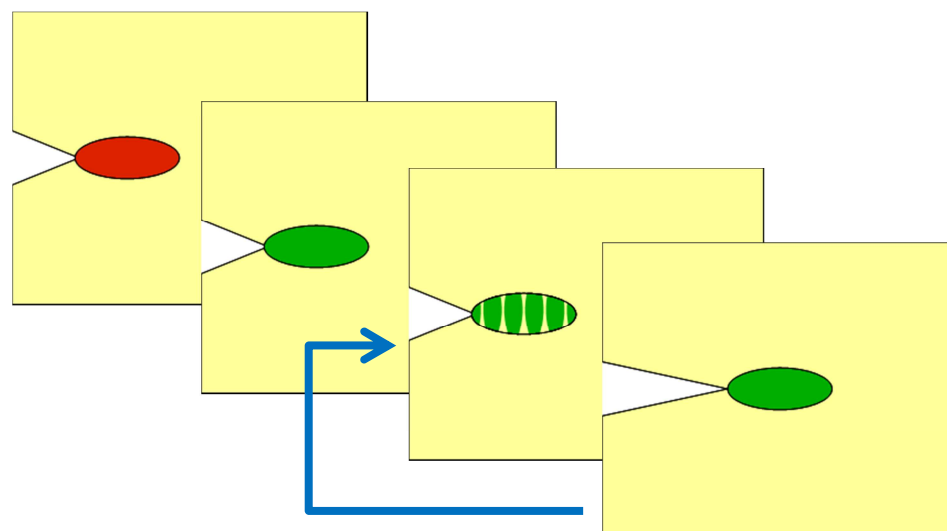


Figura 1.11 - Schema di interazione fra agente attivo e materiale. Da sinistra verso destra: a) Applicazione del carico e concentrazione degli sforzi all'apice b) Penetrazione del fluido e plasticizzazione localizzata c) Snervamento del materiale. formazione e crescita del craze nel materiale plasticizzato d) Coalescenza dei craze e innesco della cricca. Plasticizzazione di nuovo materiale

Come effetto complessivo si ha una riduzione significativa del tempo di innesco della cricca e anche la velocità di propagazione della cricca risulta essere molto maggiore (19).

Trattandosi di un fenomeno che richiede un'interazione tra fluido e polimero, la velocità di diffusione del fluido all'interno della struttura polimerica risulta essere un parametro critico. Ancor più che la velocità di diffusione in termini assoluti, gli effetti sulle proprietà meccaniche del polimero variano a seconda del grado di assorbimento che dipende principalmente dal rapporto di due grandezze: la velocità di diffusione dell'agente nel polimero e la di velocità di deformazione imposta durante la sollecitazione. Se infatti la velocità di deformazione è molto maggiore della velocità di diffusione, l'agente chimico non riesce a plasticizzare sufficientemente l'apice della cricca durante la propagazione e le proprietà meccaniche del materiale tenderanno ad essere identiche a quelle registrabili in aria. E' quindi necessario un tempo sufficiente di contatto tra polimero e ambiente affinché sia possibile osservare il fenomeno dell'ESC.

In letteratura sono presenti lavori (4) che evidenziano l'effetto appena descritto in cui si registra come parametro indicativo dell'azione dell'ambiente il valore di *departure strain*, che rappresenta il valore di deformazione in corrispondenza del quale si ha lo scostamento tra la curva sforzo – deformazione del materiale in aria e a contatto con l'agente chimico (fare riferimento alla **Figura 1.12** e **Figura 1.13**).

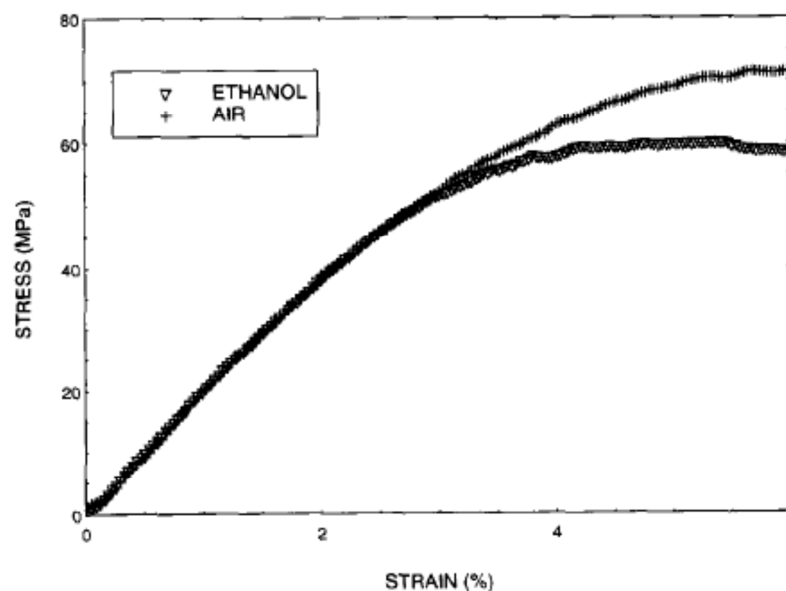


Figura 1.12 - Curva sforzo-deformazione di un provino di policarbonato testato in aria e in etanolo ad una velocità di deformazione di $5,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ – Fonte (4)

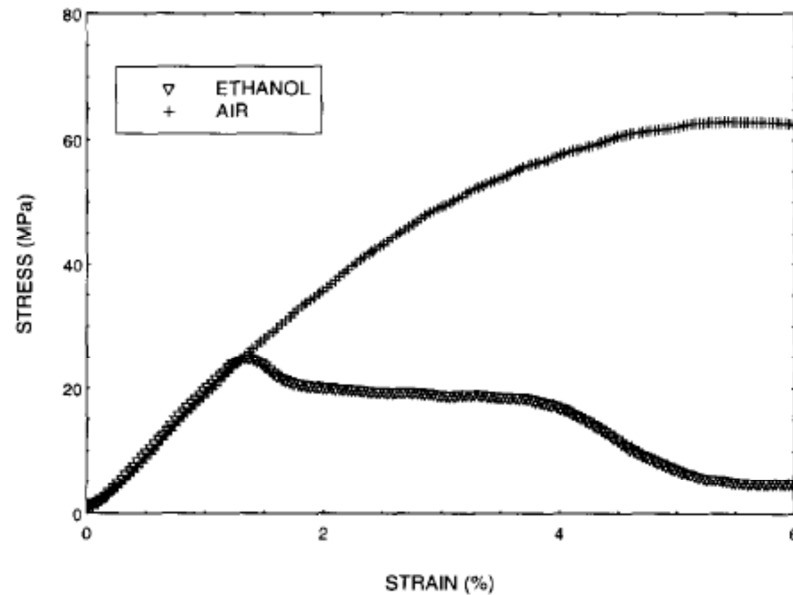


Figura 1.13 - Curva sforzo-deformazione di un provino di policarbonato testato in aria e in etanolo ad una velocità di deformazione di $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ – Fonte (4)

1.5.1 Caratterizzazione meccanica

A livello industriale si manifesta comunemente la necessità di valutare la resistenza dei materiali suscettibili a fenomeni di ESC a scopo di controllo qualità, ranking di materiali diversi o ricerca e sviluppo. Sono quindi disponibili una serie di differenti prove, sia a carattere tecnologico che scientifico, per valutare l'ESCR dei materiali polimerici. Normalmente le prove vengono condotte imponendo, su opportuni provini o direttamente sul manufatto, deformazioni o carichi in presenza dell'agente chimico. Da sottolineare come le prove che prevedono l'applicazione di una deformazione costante nel tempo siano meno severe rispetto a prove, apparentemente equivalenti, durante i quali si applica invece un carico costante nel tempo; lo sforzo all'interno del campione tende infatti a rilassarsi nel tempo rendendo le condizioni di prova meno severe.

1.5.1.1 Bell telephone test

Questa metodologia di prova è stata originariamente sviluppata dai *Bell Laboratories* (USA) per valutare l'ESCR di polietileni per l'isolamento dei cavi. I provini ($38 \times 13 \times 3 \text{ mm}$), una volta intagliati, vengono piegati ed inseriti in un provettone contenente una soluzione al 10% in volume di un detergente (ad esempio Igepal CO-630) mantenuta a 50°C . Ogni provettone contiene 10 provini (**Figura 1.14**).

Il massimo valore di deformazione superficiale è calcolato come:

$$\varepsilon_{max} = \frac{t}{w - t} \times 100, [\%] \quad (1.8)$$

Dove t è lo spessore del campione e w la larghezza del porta campioni.

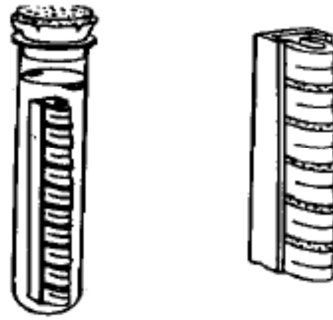


Figura 1.14 - Posizionamento dei provini nel Bell Telephone Test

Si misura quindi il numero di campioni che mostrano segni di frattura nel tempo considerando come condizione di rottura la presenza di cricche visibili ad occhio nudo. La durata del test deve essere di almeno 48 ore e durante questo periodo, affinché si consideri il test positivo, nessun provino deve arrivare a rottura.

Questa prova non prevede né analisi della cricca né della superficie di rottura. L'ampio utilizzo a livello industriale è determinato principalmente dall'estrema praticità e semplicità; tuttavia i risultati ottenuti non hanno una buona riproducibilità dal momento che la norma lascia ampia libertà su numerosi parametri: scelta della geometria del provino, intaglio, concentrazione della soluzione. Inoltre bisogna anche tenere conto dell'errore umano dal momento che la rottura del provino è determinata attraverso un esame visivo, ed inoltre la curvatura del provino dipende dalla rigidità del polimero e quindi la deformazione non è mantenuta costante durante il test.

1.5.1.2 Bent strip method

Per materiali rigidi, come l'*HIPS*, non è possibile ricorrere al *Bell Telephone test* come standard per la misura della resistenza ad *ESC* in quanto non è possibile flettere i provini negli appositi contenitori illustrati in **Figura 1.14**. Si può quindi utilizzare il metodo riportato nella norma ISO 22088-3, il cui principale utilizzo, come specificato all'interno della norma stessa, è volto essenzialmente al *ranking* tra materiali ma non all'ottenimento di dati utilizzabili in sede di progettazione o alla previsione della vita utile di un manufatto. La prova richiede che sia imposta al provino, stampato per iniezione, una deformazione costante nel tempo secondo la configurazione riportata in **Figura 1.15**. Il provino così deformato è posto in contatto con l'ambiente attivo per un tempo opportuno generalmente a temperatura ambiente (23°C, altre temperature di prova suggerite sono 40°C o 55°C).

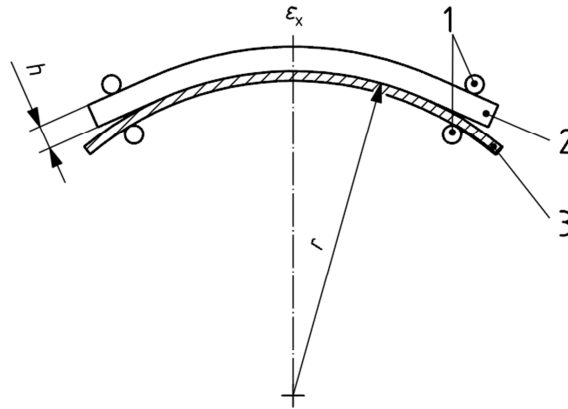


Figura 1.15 - Configurazione di prova per il *bent strip method*

Dopo il tempo di contatto prestabilito tra provino e ambiente si procede con la determinazione dell'indice rispetto a cui valutare la resistenza a *ESC*. Alcuni degli indici proposti all'interno della norma sono:

- **Stato della superficie:** effettuato per ispezione visiva e volto a cogliere la formazione di *craze* (dimensioni e quantità) e cricca o qualsiasi altro cambiamento (colore o apparenza) dovuto all'interazione con l'ambiente.
- **Deformazione percentuale a rottura ($\varepsilon_r\%$) o a snervamento:** da determinare secondo ISO 527-2 in assenza di ambiente attivo. Il valore ottenuto deve essere rapportato al comportamento di un provino non deformato e non esposto.

1.5.1.3 Approccio basato sulla teoria della meccanica della frattura lineare elastica

Esistono in letteratura diversi lavori che propongono di utilizzare l'approccio della meccanica della frattura per la caratterizzazione di materiali polimerici in condizioni di *ESC* (1; 2). *Marshall* e *Williams* raggiunsero importanti risultati (1) evidenziando come fosse possibile ottenere per un dato materiale, una curva univoca di propagazione della cricca, $K_c - \dot{a}$, che risultasse indipendente dalla geometria del provino e dalle condizioni di carico, una volta definiti temperatura e ambiente di prova. In questo senso, eseguendo la prova di frattura in presenza dell'agente attivo è possibile determinare la variazione nel comportamento in propagazione del materiale (**Figura 1.17**). Altri studi (2) hanno considerato anche l'innescò della frattura andando ad evidenziare l'effetto dato dall'ambiente. La metodologia di prova utilizzata si presta anche al confronto delle proprietà di materiali diversi.

Una storia di carico particolarmente adatta per questo metodo di caratterizzazione è il *creep*. L'intero processo a partire dall'applicazione del carico fino alla rottura, può essere suddiviso in quattro stadi fondamentali riportati in **Figura 1.16** (20):

- a) un primo stadio a partire dall'istante del caricamento in cui la cricca non propaga fino al momento dell'innescò;

- b) un primo periodo di propagazione instabile della cricca appena successivo all'innesco;
- c) un secondo periodo di propagazione stabile della cricca secondo una ben determinata correlazione $K_c - \dot{a}$;
- d) instabilità finale e frattura.

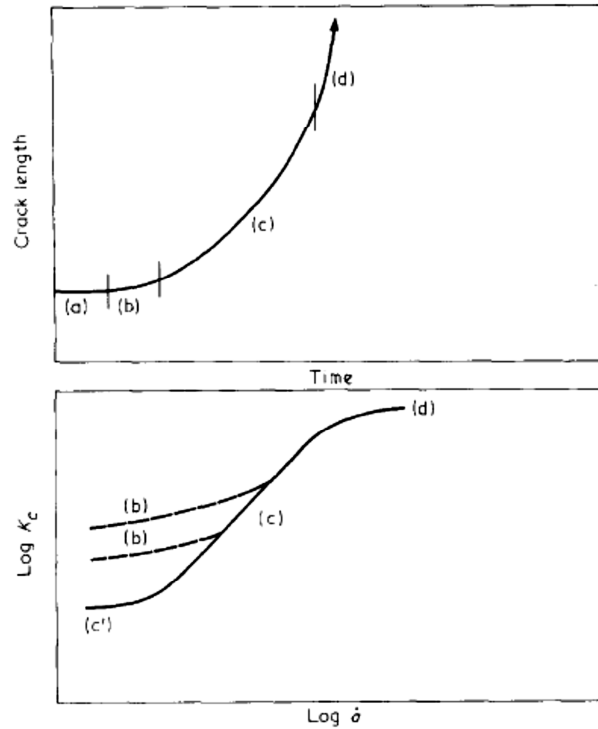


Figura 1.16 - Andamento della lunghezza di cricca in funzione del tempo e della relativa curva $K_c - \dot{a}$. Fonte (20)

Le curve riportate in **Figura 1.17** si ottengono generalmente attraverso prove di *creep* applicando ai provini carichi tali da consentire un avanzamento lento della cricca. E' quindi possibile monitorare l'avanzamento della cricca nel tempo $a(t)$, ricavandone successivamente la velocità di avanzamento \dot{a} , sia attraverso misurazione diretta che attraverso l'analisi della curva di cedevolezza (2).

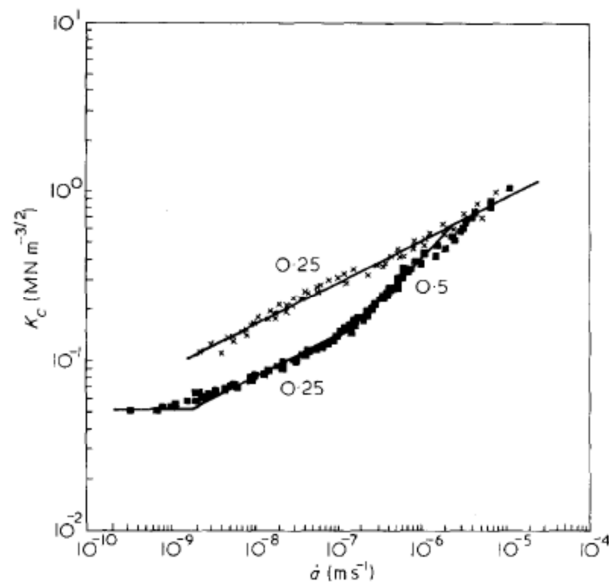


Figura 1.17 - curva $K_c - \dot{a}$ per lo stesso HDPE in due differenti ambienti a 75°C: (x) acqua distillata; (•) Comprox 2% - I numeri indicano le rispettive pendenze delle curve – Fonte (20)

1.5.1.4 Stato dell'arte

Sono attualmente presenti in letteratura alcuni studi riguardanti l'influenza dell'ambiente attivo sulla frattura dell'HIPS. Risulta sicuramente di evidente interesse comprendere a pieno i parametri che ne influenzano la resistenza a frattura ed, in generale, si ritiene che i principali siano il peso molecolare della matrice, la percentuale di gomma e la dimensione media delle particelle.

Corleto *et al.* (5) hanno valutato l'influenza di un agente attivo (margarina) su tre differenti gradi di HIPS (Figura 1.18) applicando un carico costante per mezz'ora ad un provino *compact tension*. Dopo tale intervallo di tempo è stato misurato l'avanzamento della cricca (Figura 1.19), e si nota che il materiale A presenta la resistenza più alta dal momento che per ottenere un uguale avanzamento della cricca, è necessario applicare un peso superiore. Gli studi condotti mostrano un aumento della resistenza a frattura in ambiente a seguito dell'incremento del peso molecolare e della riduzione della dimensione media delle particelle. Non sembra invece essere particolarmente influente il contenuto di gomma la cui variazione tra i tre gradi è inferiore all'1% in peso e al 3,5% in volume. In generale la resistenza ad ESC migliora anche all'aumentare delle proprietà meccaniche dell'HIPS, il cui indice è, in questo caso, il valore dello sforzo di snervamento. Questo è possibile attraverso una riduzione delle dimensioni medie delle paricelle e del contenuto di gel e a un aumento del peso molecolare.

Property	HIPS A	HIPS B	HIPS C
% rubber	9	8.4	8.2
% gel*	21.8	24.1	25
Rubber particle size diameter (μm)	3.7	7.1	7
Swelling index of rubber	9.1	8.8	10.7
Molecular weight, M_w	240,000	210,000	192,000
Tensile yield (kPa)	157	126	106
% elongation	39	54	66

* % insolubles in toluene.

Figura 1.18 - Proprietà dei gradi di HIPS. Fonte (5)

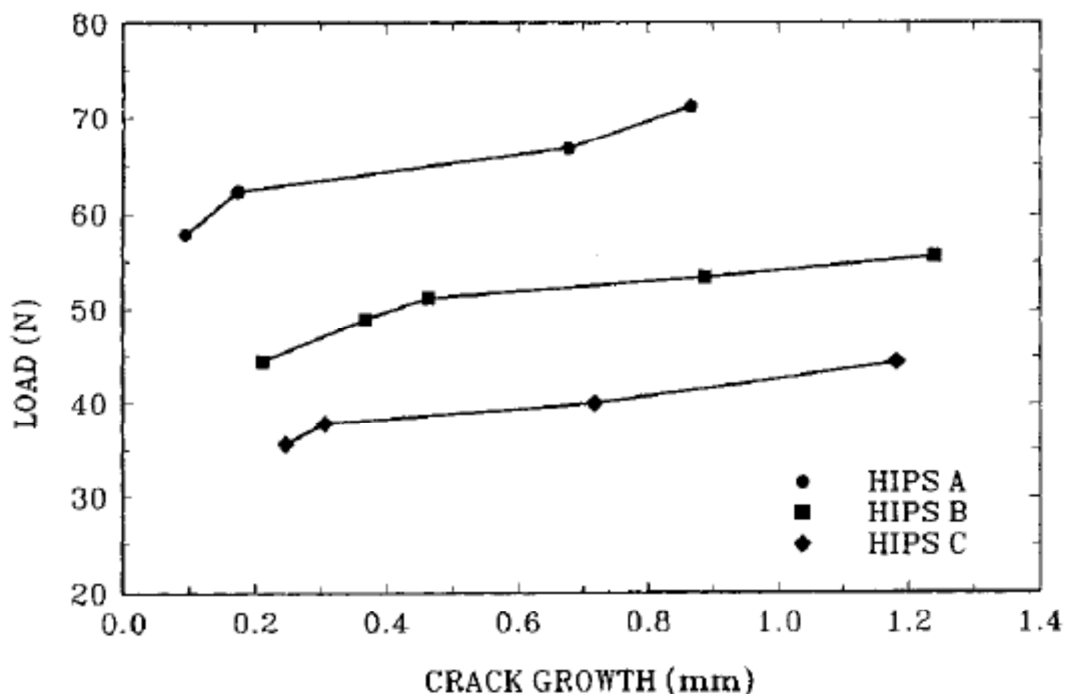


Figura 1.19 - Avanzamento della cricca dopo mezz'ora di applicazione del carico in presenza di ambiente. Il materiale A mostra la resistenza maggiore, a decrescere il materiale B e C Fonte (5)

E' stato osservato che un aumento del peso molecolare della matrice consente di ottenere sia un incremento della resistenza delle fibrille, poiché cresce il numero di *entanglements* presenti, che un aumento del numero di fibrille stesse, che ostacola la penetrazione del fluido aggressivo ritardando così la plasticizzazione del *crack*. Entrambi questi fattori riducono la velocità di crescita della cricca.

L'influenza della dimensione media delle particelle può essere differente a secondo del valore di sforzo imposto. Particelle grandi tendono a produrre *cracks* di dimensioni maggiori rispetto alle particelle più piccole, a parità di sforzo applicato. Pertanto se da

una parte permettono di dissipare una quantità di energia superiore, dall'altro agevolano l'assorbimento di una maggiore quantità di agente attivo. Si instaura quindi un meccanismo competitivo che rende le particelle di dimensioni maggiori più efficaci a bassi livelli di sforzo e le particelle di dimensioni inferiori più efficaci ad alto livello di sforzo.

Altstaedt et al. hanno invece considerato differenti gradi di polistirene sollecitati a fatica, sia rinforzati che non rinforzati con gomma (6).

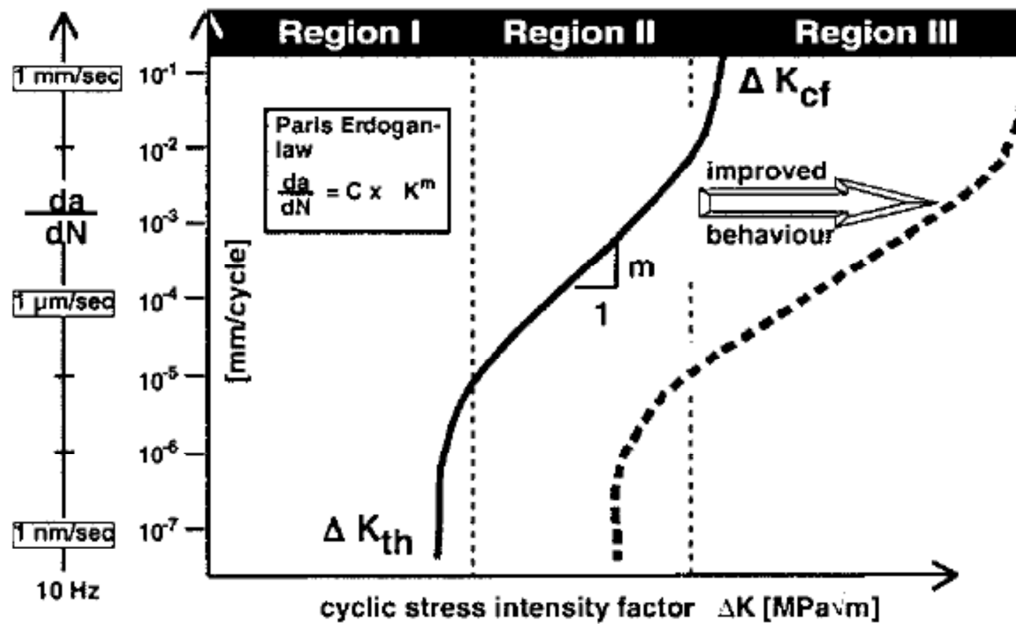


Figura 1.20 - Tipico andamento delle curve di fatica. Nella figura è indicato l'andamento di una curva al migliorare della resistenza a fatica (curva tratteggiata). A lato è inoltre indicato il rapporto tra avanzamento della cricca misurato rispetto al ciclo e rispetto al tempo. Fonte (6)

Considerando per primi i gradi non caricati si conferma che un aumento del peso molecolare comporta un miglioramento generale della resistenza a fatica sia in aria che in ambiente (si confrontino gli andamenti in **Figura 1.21** e **Figura 1.22**).

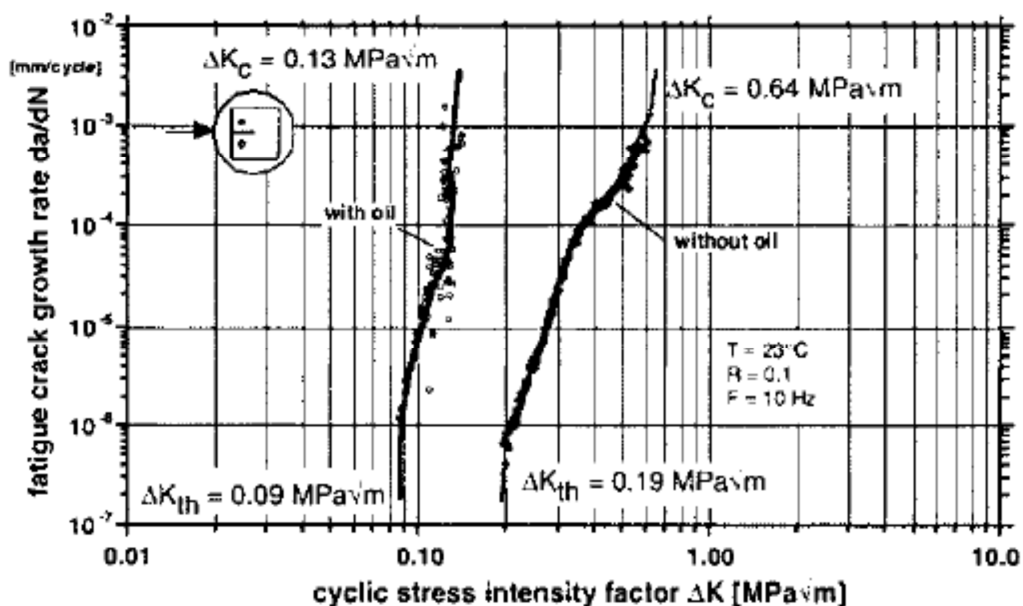


Figura 1.21 - Comportamento a fatica in aria e in olio del polistirene con peso molecolare M_w 238000 g/mol.
 Fonte (6)

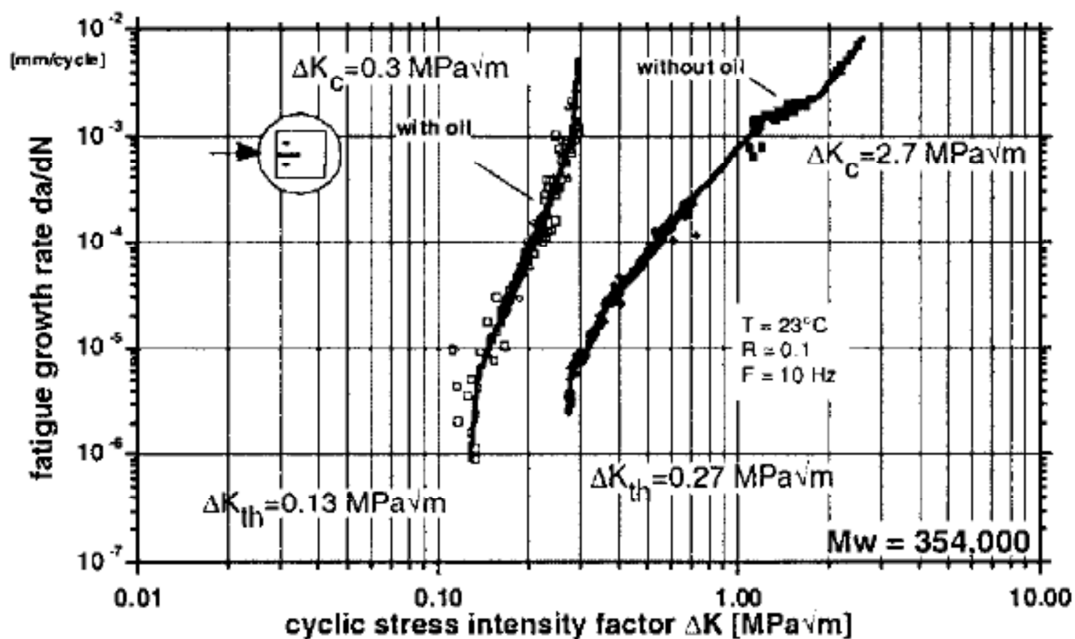


Figura 1.22 - Comportamento a fatica in aria e in olio del polistirene con peso molecolare M_w 354000 g/mol.
 Fonte (6)

La presenza della fase gommosa all'interno della matrice polistirenica consente un generale incremento della resistenza a fatica particolarmente evidente in ambiente attivo (Figura 1.23 e Figura 1.24). La dimensione media delle particelle risulta essere un parametro controllante la diffusione dell'olio all'interno del materiale in fase di propagazione della cricca. Per bassi livelli di sforzo, in presenza di ambiente attivo,

particelle di gomma di dimensioni elevate, promuovono la formazione di *craze* di piccole dimensioni (6). Di conseguenza la diffusione di olio è limitata dall'elevata densità di fibrille mentre particelle di gomma di piccole dimensioni, al contrario, consentono la formazione di un numero limitato di *craze* che, facilmente sovraccaricati, comportano una maggiore apertura dell'apice della cricca. In queste condizioni l'olio penetra più facilmente all'interno del materiale (6). L'effetto è evidente soprattutto per basse velocità di avanzamento della cricca; all'aumentare della velocità di propagazione l'influenza dell'ambiente è sempre minore e il materiale tende a manifestare le stesse proprietà che ha in aria (paragrafo 1.5).

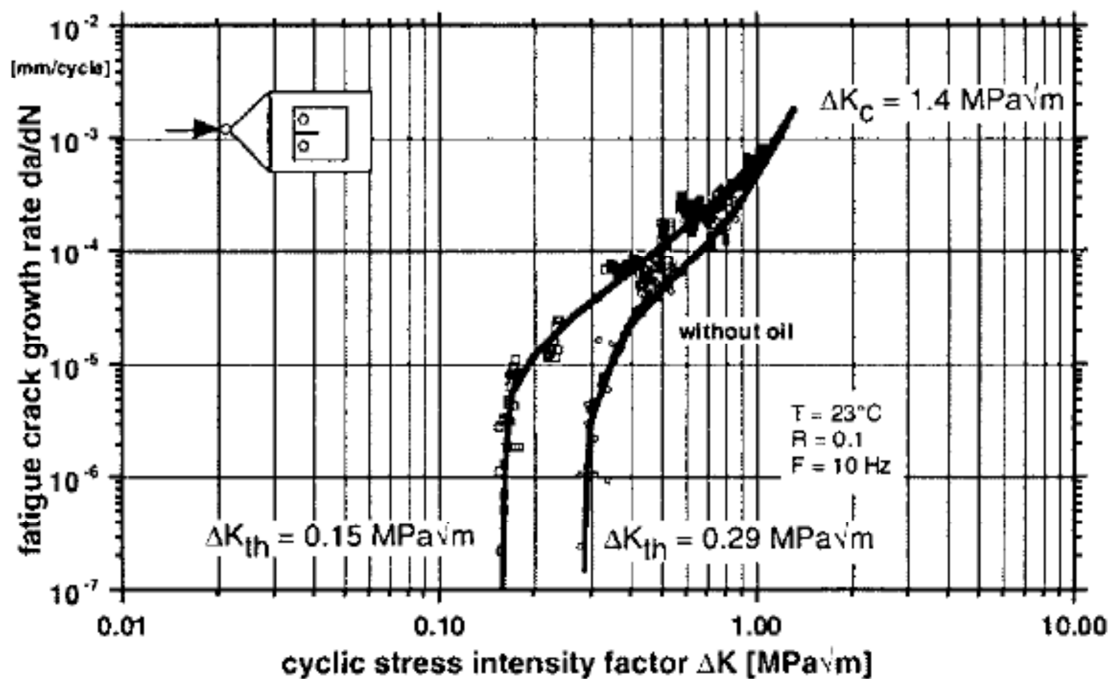


Figura 1.23 - Grafico del comportamento a fatica dell'HIPS caricato con sfere di gomma di piccolo diametro ($2\mu m$) in presenza e assenza dell'olio. Fonte (6).

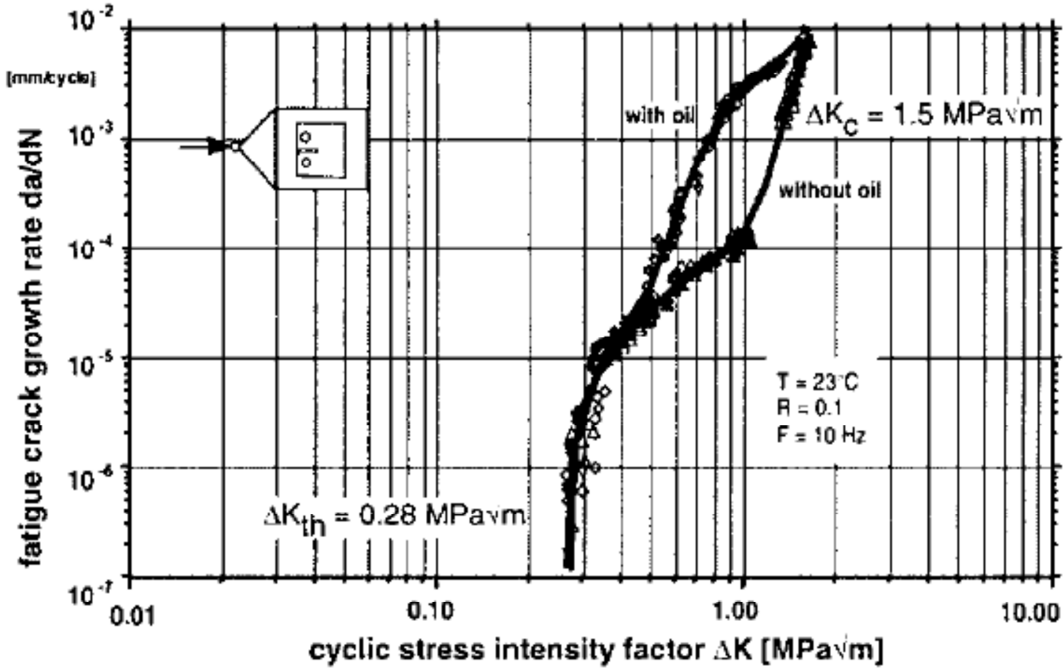


Figura 1.24 - Grafico del comportamento a fatica dell'HIPS caricato con sfere di gomma di grande diametro ($5\mu m$) in presenza e assenza dell'olio. Fonte (18).

Dettagli Sperimentali

2.1 Materiali utilizzati

Le prove sperimentali sono state condotte sui materiali forniti da *Polimeri Europa*. Si sono considerati due diversi gradi di *HIPS (High Impact Polystyrene)*, indicati in seguito come *A* e *B*, di cui si riportano le caratteristiche principali.

Proprietà	Condizioni	Metodo di prova	Unità	Valore	
				A	B
				Materiale	
				A	B
Densità		ISO 1183	g/cm ³	1,04	1,04
Melt flow rate	200 °C – 5Kg	ISO 1133	g/10 min	3	4
Sforzo di snervamento	50 mm/min	ISO 527	MPa	16	21
Sforzo di rottura	50 mm/min	ISO 527	MPa	23,5	24
Deformazione a rottura	50 mm/min	ISO 527	%	70	60
Modulo elastico	1 mm/min	ISO 527	MPa	1450	1850
Resistenza a flessione	2 mm/min	ISO 178	MPa	35	38
Resistenza a impatto (Izod, notched)	+ 23°C – Spessore 3,2 mm	ISO 180/4A	J/m	130	125
	+ 23°C – Spessore 4 mm	ISO 180/1A	KJ/m ²	10	10
	-30°C – Spessore 4 mm	ISO 180/1A	KJ/m ²	8	6,5
Temperatura di deflessione sotto carico	1,8 MPa – 120°C/h	ASTM D 648	°C	82	85
ESCR	0,5% def. – 50 min	ISO 22088-3	$\epsilon_r/\epsilon_0\%$	94	26

Tabella 2.1 - Proprietà fisico - meccaniche dei due gradi di HIPS

Come si può osservare dalla **Tabella 2.1**, fornita dal produttore, i due materiali hanno proprietà meccaniche e fisiche abbastanza simili. Si nota una forte differenza nella resistenza a *ESC*. Il metodo utilizzato per la caratterizzazione fa riferimento alla norma descritta nel **paragrafo 1.5.1.2**; i campioni, sono stati sottoposti a deformazione dello 0,5% e mantenuti in contatto con olio di semi di girasole per 50 minuti a 23°C. Come indice per la valutazione delle proprietà si è rapportata la deformazione a rottura del materiale così trattato con quella del materiale non esposto ad ambiente attivo. Valori elevati indicano una resistenza ad *ESC* maggiore dal momento che il materiale conserva le proprie caratteristiche meccaniche. Il materiale *A* è infatti un grado caratterizzato da una spiccata resistenza a fenomeni di *ESC* in presenza di olio di semi di girasole, mentre il materiale *B* è un grado per impieghi *general purpose* non *ESC* resistente. In **Figura 2.1** si riportano le immagini al TEM per i due materiali dove è possibile notare le caratteristiche della fase gommosa dispersa.

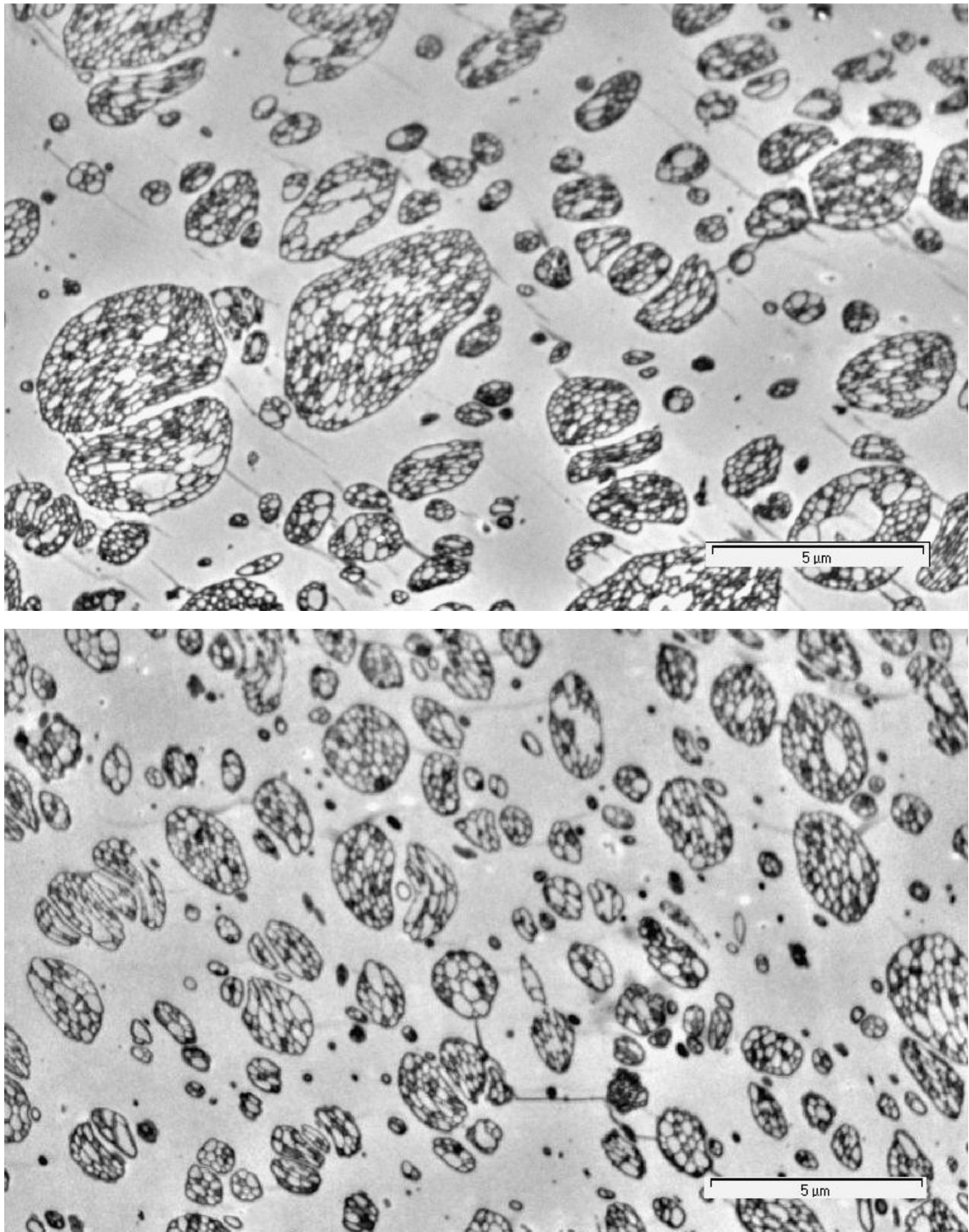


Figura 2.1 - Foto al TEM dei due materiali. In alto il materiale A, in basso il materiale B

2.2 Preparazione dei campioni

I materiali sono stati forniti sotto forma di granuli dai quali, mediante stampaggio a compressione, è stato possibile ottenere delle lastre da cui sono stati ricavati i provini.

2.2.1 Stampaggio

Il ciclo di stampaggio, nelle sue linee essenziali, è identico per tutti i due materiali ed è composto dalle seguenti fasi:

- Posizionamento dei granuli nello stampo preriscaldato a 200°C;
- Chiusura dello stampo senza applicazione di pressione;
- Attesa di massimo 10 minuti fino al ritorno in temperatura delle pareti dello stampo (verificato mediante termocoppie posizionate nello stampo);
- Applicazione di una pressione pari a 1,96 MPa (20 Kg/cm²) per circa 10 minuti;
- Applicazione di una pressione pari a 3,92 MPa (40 Kg/cm²) per circa 5 minuti;
- Raffreddamento dello stampo con circolazione di acqua fino a 120°C;
- Interruzione del raffreddamento ad acqua fino a 80°C;
- Ripresa del raffreddamento ad acqua fino a 40°C ed estrazione della lastra;

La scelta dei tempi è stata dettata dalla necessità di evitare un eccessivo degrado dei materiali che tendevano a mostrare ingiallimento per tempi di permanenza ad alta temperatura (200°C) superiore ai 25 minuti. Si è scelto di interrompere il raffreddamento con acqua poco prima della T_g (circa 90°C) per permettere un raffreddamento più lento così da ridurre possibili tensioni nella lastra finale.

Le lastre ottenute, di dimensioni pari a 170x200 mm, sono state successivamente sottoposte a lavorazioni meccaniche (taglio con sega circolare, fresatura e intaglio se necessario) per ottenere i provini delle dimensioni volute.

2.3 Prove di trazione

Per le prove di trazione si sono utilizzati dei provini ad osso di cane (**Figura 2.2**) e si è imposta una velocità di deformazione pari ad 1 mm/min.

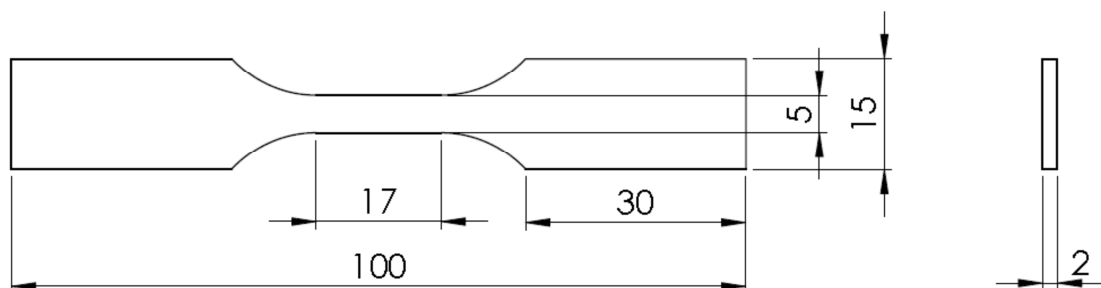


Figura 2.2 - Provino per prove di trazione – Dimensioni espresse in [mm]

2.4 Prove di frattura

Si sono eseguite prove di frattura per determinare il fattore di intensificazione degli sforzi, K_C , sia all'innesco della frattura che durante la sua propagazione, sia in aria che in ambiente attivo.

2.4.1 Prove preliminari

Si è effettuata una sperimentazione preliminare per individuare le dimensioni idonee dei campioni per ottenere un fattore di intensificazione degli sforzi indipendente dalla geometria dei campioni stessi. A questo scopo si sono eseguite prove di frattura a velocità di deformazione costante in flessione a tre punti.

Per le dimensioni dei provini si è inizialmente fatto riferimento alla norma ISO 13856 tenendo quindi in conto le proporzioni tra le dimensioni riportate in **Figura 2.3**. In seguito, per alcune prove nelle quali si è voluto studiare specificatamente l'influenza della lunghezza del *ligament* ($W-a$), non si sono rispettate le proporzioni tra altezza (W) e spessore (B) utilizzando uno spessore inferiore a quanto suggerito dalla norma. Si è invece sempre rispettato il rapporto $L/W = 4$ necessario per poter utilizzare il fattore di forma, riportato sulla norma, per il calcolo del valore di K .

Legenda	Dimensione	Limiti
W	Altezza	--
L	Lunghezza dello span	$L = 4W$
l	Lunghezza totale	$l \geq 4,2W$
B	Spessore	$W/4 < B < W/2$
a	Lunghezza di cricca	$0,45W \leq a \leq 0,55W$

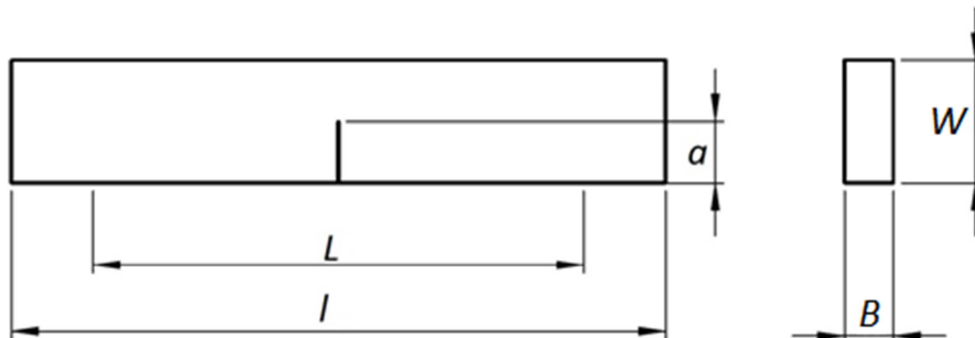


Figura 2.3 - Provino per flessione a 3 punti e proporzioni relative fra le dimensioni

Le prove sono state condotte su diverse serie di provini con differenti caratteristiche geometriche. Tutte le dimensioni riportate in **Tabella 2.2** sono espresse in [mm].

N° serie	W	B	Groove	a/W	W-a	N° ripetizioni
1	12	6	No	0,4	7,2	2
				0,5	6	2
				0,6	4,8	2
2	12	6	10%	0,4	7,2	2
				0,5	6	2
				0,6	4,8	2
3	25	12	No	0,5	12,5	4
	15	6			9	1
	25	6			15	1
4	30	6	No	0,4	18	1
	34	6			20	1
	42	6			25	1

Tabella 2.2 - Prospetto complessivo delle prove di flessione a 3 punti effettuate.

Il campo *Groove* indica se è stato praticata sui provini una scanalatura laterale in corrispondenza del piano dell'intaglio (*groove*) e viene espresso in termini percentuali rispetto allo spessore per la singola faccia del provino

Tutte le prove sono state condotte sul solo materiale A alla velocità di movimento della traversa pari a 10 mm/min in aria.

Il valore di K all' innesco della frattura è calcolato mediante la formula indicata nella norma ISO 13856:

$$K_{inn} = Y \left(\frac{a}{W} \right) \cdot \frac{P_{inn}}{B^* \cdot \sqrt{W}} \quad (2.1)$$

Dove P è il carico applicato, B^* è lo spessore efficace del provino (vedere **paragrafo 2.5**), W è l'altezza del provino, a è la lunghezza della cricca e $Y \left(\frac{a}{W} \right)$ è il fattore di forma con espressione:

$$Y \left(\frac{a}{W} \right) = 6 \left(\frac{a}{W} \right)^{1/2} \cdot \frac{1,99 - \left(\frac{a}{W} \right) \left(1 - \left(\frac{a}{W} \right) \right) \left(2,15 - 3,93 \left(\frac{a}{W} \right) + 2,7 \left(\frac{a}{W} \right)^2 \right)}{\left(1 + 2 \left(\frac{a}{W} \right) \right) \left(1 - \left(\frac{a}{W} \right) \right)^{3/2}} \quad (2.2)$$

Valido per $0 \leq \left(\frac{a}{W} \right) \leq 1$.

2.4.2 Prove di frattura a carico costante

2.4.2.1 Macchine di prova

Le macchine di prova utilizzate (**Figura 2.4**) consentono effettuare prove in flessione a 4 punti. Questo tipo di stato di sollecitazione impone un valore costante del momento flettente nel tratto centrale del campione.



Figura 2.4 - Immagine delle macchine di prova

Gli alloggiamenti delle macchine di prova consentono di utilizzare provini che rispondano ai seguenti requisiti:

- altezza W : fino ad un massimo di 40 mm;
- spessore B : fino ad un massimo di 15 mm. E' sconsigliabile utilizzare spessori troppo ridotti per evitare fenomeni di instabilità geometrica;
- distanza fra gli appoggi L fissa pari a 55 mm.

E' possibile applicare carichi variabili compresi tra 4 Kg e 18 Kg riempiendo degli appositi contenitori con pallini di piombo. E' stato comunque possibile applicare carichi superiori (fino a 30 Kg) utilizzando dei pesi aggiuntivi. Il sistema di caricamento, attraverso un meccanismo pneumatico ad aria compressa, consente di applicare il peso gradualmente in un tempo compreso tra i 5 e i 10 secondi.

La deflessione dei provini è misurata mediante trasduttori *LVDT* posti direttamente in contatto con la faccia superiore del provino (**Figura 2.5**) o alternativamente nel punto di applicazione del carico appoggiando il trasduttore su una placchetta metallica solidale con sistema di carico (**Figura 2.6**). Il secondo metodo si è rivelato particolarmente utile nel momento in cui si sono condotte le prove in ambiente attivo

poiché non sarebbe stato possibile porre il trasduttore direttamente a contatto con il provino.

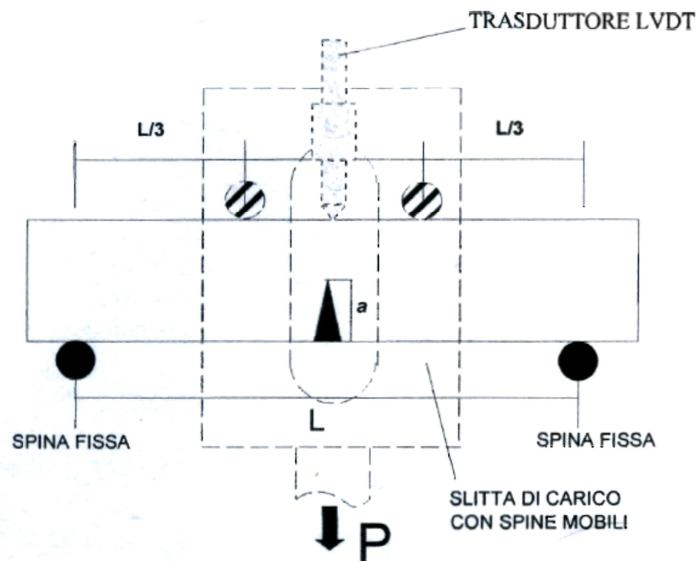


Figura 2.5 - Misura della deflessione effettuata posizionando il trasduttore a contatto con il provino

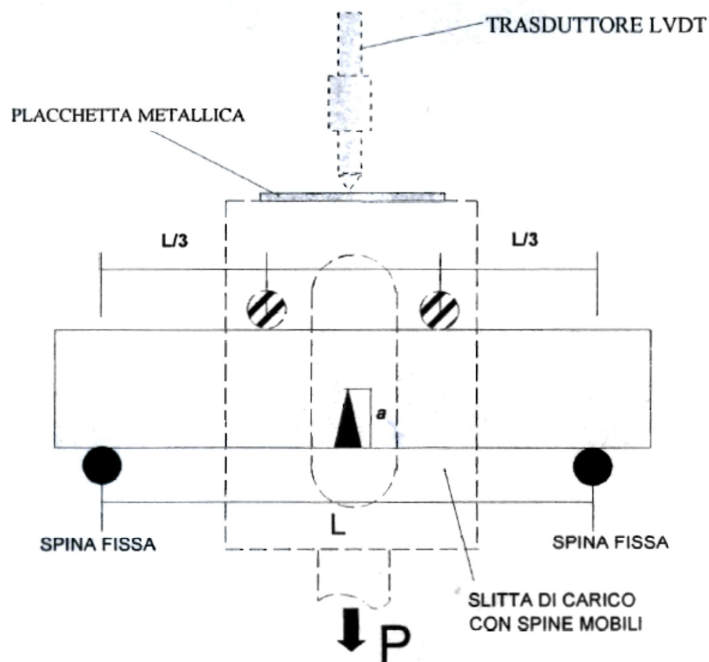


Figura 2.6 - Misura della deflessione effettuata posizionando il trasduttore a contatto con il sistema di carico

La camera di prova all'interno del quale si posizionano i provini è termostatabile attraverso l'uso dei pannelli radianti presenti, mentre le ventole assicurano una buona uniformità della temperatura all'interno della camera. E' possibile mantenere una temperatura costante compresa tra i 30° e gli 80°C. Tutte le prove sono state condotte a 31°C con escursioni di più o meno 0,5°C.

Dal momento che le macchine utilizzate sono state progettate per effettuare prove di *creep* in aria, le prove in ambiente attivo sono state condotte inserendo i provini all'interno di buste sigillate contenenti l'agente attivo (olio di semi di girasole). Si sono scelte buste in polietilene per le loro caratteristiche di flessibilità, tenuta e resistenza a questo tipo di agente.

2.4.2.2 Provini utilizzati

La geometria dei provini utilizzati per le prove di *creep* è stata scelta a seguito di considerazioni legate alle prove preliminari condotte (**paragrafo 2.4.1**) e alle limitazioni delle macchine di prova utilizzate.

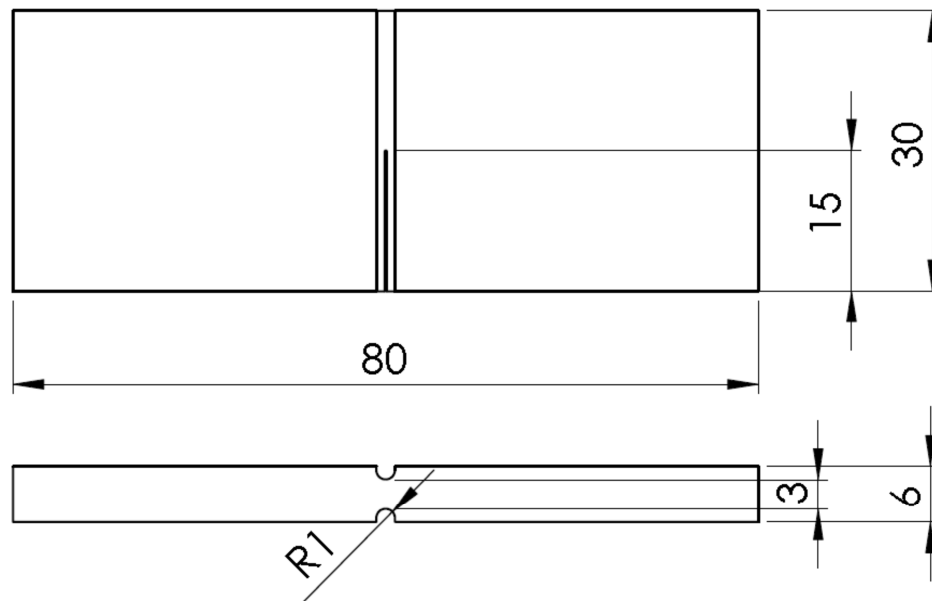


Figura 2.7 - Dimensioni dei provini con intaglio acuto. Tutte le dimensioni sono espresse in [mm]

Come è possibile notare nella **Figura 2.7**, si sono praticati sui provini dei *groove* arrotondati. Questa scelta è stata adottata a seguito di numerose prove *creep* condotte utilizzando provini su cui era stato praticato un *groove* della medesima profondità ma acuto.

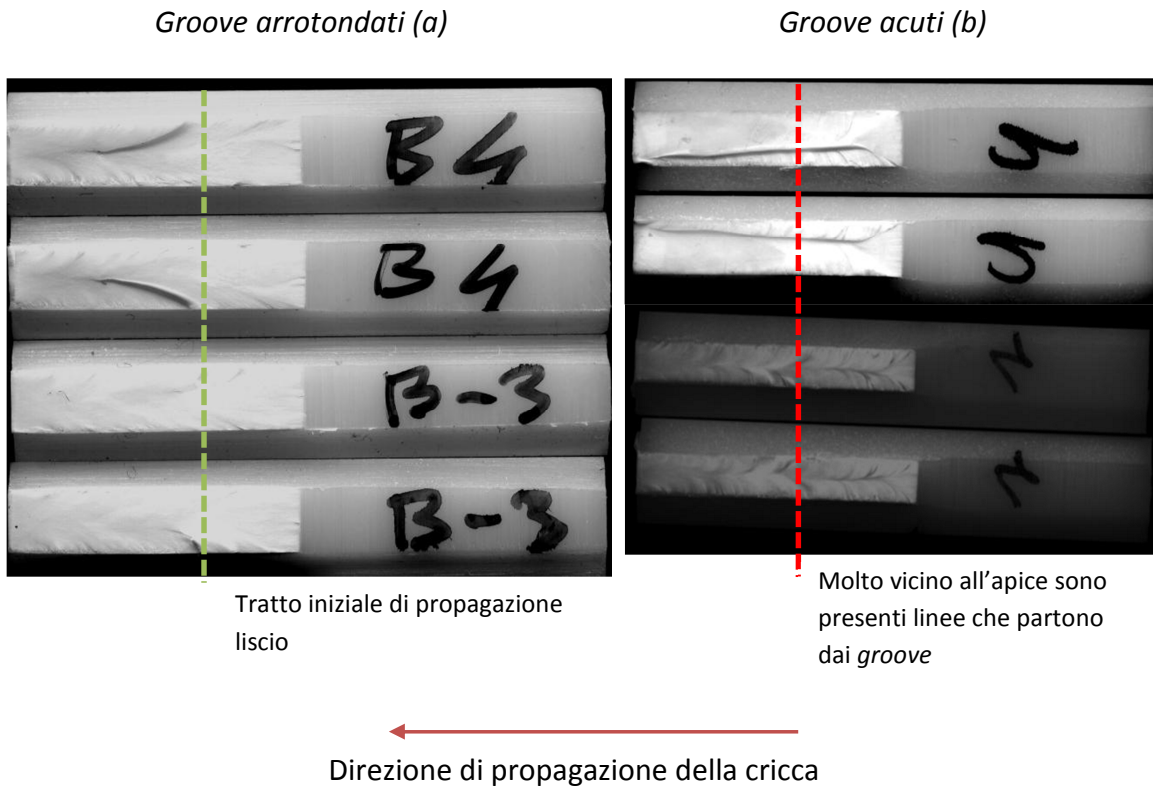


Figura 2.8 - Superfici di frattura per provini sottoposti a prove di creep in aria. In figura (a) è stato praticato un groove arrotondato mentre in figura (b) un groove acuto

I risultati di tali prove si sono mostrati non ripetibili e l'analisi delle superfici di frattura (**Figura 2.8**) ha suggerito che la cricca propagasse dai *groove* oltre che dall'apice dell'intaglio. I *groove* danno luogo ad un'intensificazione degli sforzi non desiderata e che è risultata probabilmente anche non ripetibile. L'utilizzo di *groove* arrotondati ha invece permesso di ottenere risultati molto più ripetibili e consistenti.

Il valore del K applicato è calcolato mediante la relazione

$$K_{app} = \frac{PL\sqrt{\pi a}}{B^*W^2} \cdot Y\left(\frac{a}{W}\right) \quad (2.3)$$

Dove P è il carico applicato, L è la distanza tra gli appoggi, a è la lunghezza della cricca, B^* è lo spessore efficace del provino (vedere **paragrafo 2.5**), W è l'altezza del provino e $Y\left(\frac{a}{W}\right)$ è il fattore di forma. Si è utilizzato il fattore di forma relativo al caso di trave sottoposta a flessione pura (21):

$$Y = 1,12 - 1,39 \cdot \left(\frac{a}{W}\right) + 7,32 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^2 - 13,1 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^3 + 14 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^4 \quad (2.4)$$

Questa espressione del fattore di forma assicura un'accuratezza migliore dell'1% per valori di $\left(\frac{a}{W}\right) \leq 0,6$.

2.5 Considerazioni sullo spessore

Qualora vengano praticati dei *groove* è lecito domandarsi quale valore dello spessore inserire nelle equazioni per il calcolo del K precedentemente riportate (**eq. (2.1), (2.3)**). L'influenza che può avere una riduzione locale dello spessore è legata alla distribuzione dei carichi determinata dalla configurazione del carico applicato. Considerando un provino intagliato, sollecitato in flessione a 4 punti, il momento massimo non è applicato in corrispondenza dei *groove*, come invece accade nella flessione a 3 punti (**Figura 2.9**), ma piuttosto distribuito su un tratto di provino che comprende sia lo spessore in corrispondenza dei *groove* (B_g) che lo spessore nominale del provino (B). Dovrà quindi essere utilizzato un opportuno valore dello spessore, che possiamo definire come spessore efficace B^* funzione di B_g e B .

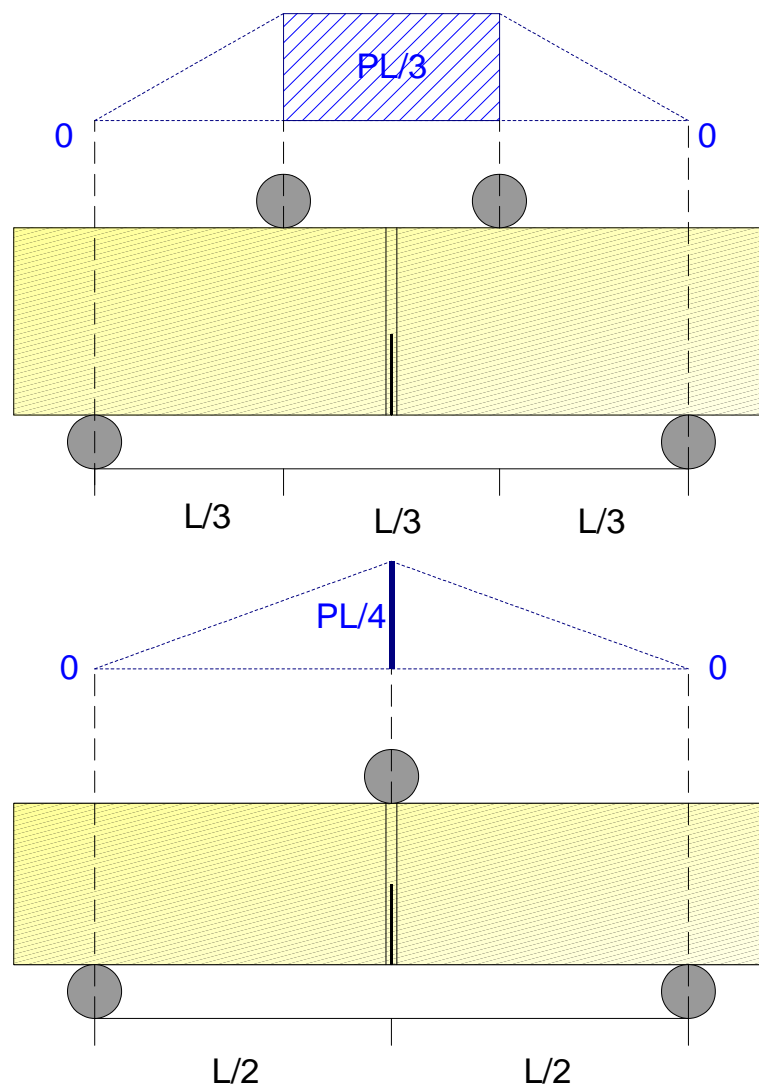


Figura 2.9 - Distribuzione del momento per due diverse configurazioni di carico: flessione a 4 punti e flessione a 3 punti

Il valore dello spessore efficace B^* può essere ricavato sperimentalmente eseguendo una serie di prove atte a determinare l'innescò della cricca. Le prove devono essere condotte su provini sui quali non siano stati praticati i *groove*, necessari per un'opportuna calibrazione, e su provini con profondità dei *groove* crescente. Data la seguente relazione (22):

$$K_{reale} = K_{app} \cdot \left(\frac{B}{B_g}\right)^n \quad (2.5)$$

Dove il K_{app} è il valore di K apparente di innescò, determinato utilizzando il valore nominale dello spessore, relativo ai provini sui quali è stato praticato il *groove*. Dall'eq. (2.5) e considerando che $K \propto \frac{1}{B}$ è possibile ricavare la relazione

$$\frac{1}{B^*} = \frac{1}{B} \cdot \left(\frac{B}{B_g}\right)^n \quad (2.6)$$

Da cui:

$$\frac{B^*}{B} = \left(\frac{B_g}{B}\right)^n \quad (2.7)$$

O anche esprimibile come:

$$B^* = B^{(1-n)} \cdot B_g^n \quad (2.8)$$

Per le prove effettuate si è ottenuto sperimentalmente un valore di n pari a 0,737 per la flessione a 4 punti e 0,871 per la flessione a 3 punti e (

Figura 2.10).

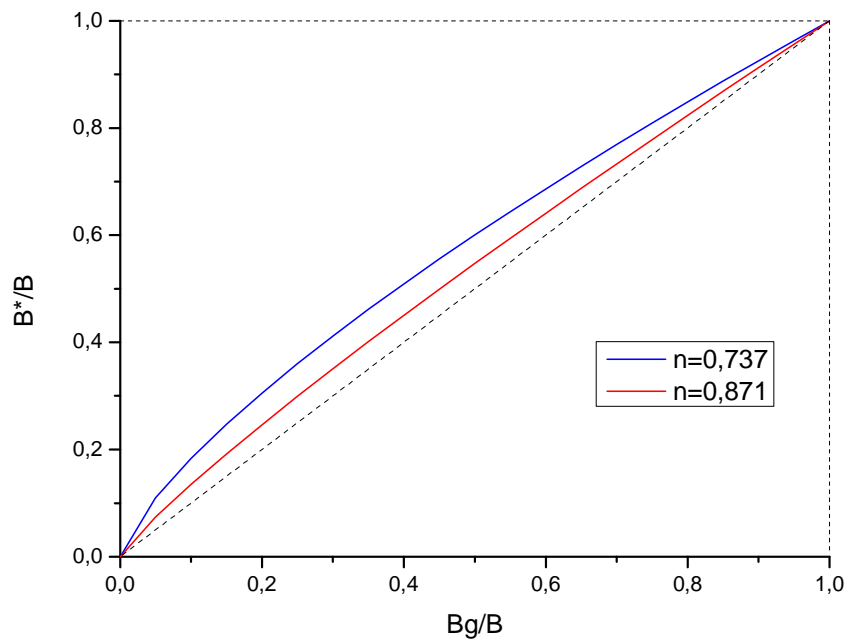


Figura 2.10 - Andamento dello spessore efficace B^* per diversi valori dell'esponente n rispetto allo spessore del provino a livello del *groove* entrambi normalizzati rispetto allo spessore nominale

Metodi per la determinazione della lunghezza di cricca durante le prove di frattura

L'elaborazione dei dati delle prove di frattura, sia per quanto riguarda l'individuazione dell'istante in cui si innesca la frattura che per la determinazione della velocità di avanzamento della cricca durante la sua propagazione, richiedono la conoscenza della lunghezza della cricca nel tempo. La misura nel tempo di tale grandezza può tuttavia presentare numerosi problemi dal punto di vista tecnico. Di conseguenza, sono state messe a punto differenti metodologie. Nel caso delle prove di flessione a tre punti, dal momento che le prove sono state condotte in aria e su un solo provino alla volta, è stata possibile la misura dell'avanzamento della cricca mediante osservazione visiva diretta e successiva analisi dell'immagine. Per quanto riguarda le prove di *creep*, si è dovuto monitorare l'avanzamento della cricca di otto provini contemporaneamente; inoltre sia nelle prove in aria e a maggior ragione in quelle in ambiente attivo non è possibile avere una visuale diretta del provino. In questo caso si è quindi utilizzato il metodo di analisi della cedevolezza del campione per risalire al valore di lunghezza di cricca.

3.1 Determinazione della lunghezza di cricca mediante analisi dell'immagine

Nel caso delle prove di flessione a tre punti, è stato possibile effettuare la ripresa video delle prove ottenendo un filmato dell'evoluzione temporale della cricca. Per ottenere un grafico avanzamento della cricca Δa in funzione del tempo t è stato necessario misurare la lunghezza della cricca in una serie di fotogrammi estratti dal video della prova. Inizialmente tale operazione è stata effettuata manualmente ma successivamente è stata messa a punto una *macro* per il programma *ImageJ* che ha consentito di automatizzare il processo di misura.

La macro per il processo automatico di misura si basa sulla funzione di *analisi di particelle* presente in *ImageJ*. Le immagini ricavate dal video della prova vengono processate mediante semplici trasformazioni basate su una calibrazione manuale (definizione del valore di *threshold*). E' così possibile ottenere un'immagine nella quale *ImageJ* può facilmente riconoscere la cricca come una particella. A questo punto, sfruttando l'opzione di misura per particelle, *bounding rectangle*, è possibile conoscere

l'altezza del rettangolo che contiene la particella e di conseguenza, per il tipo di immagini a disposizione, la lunghezza della cricca (**Figura 3.1**).

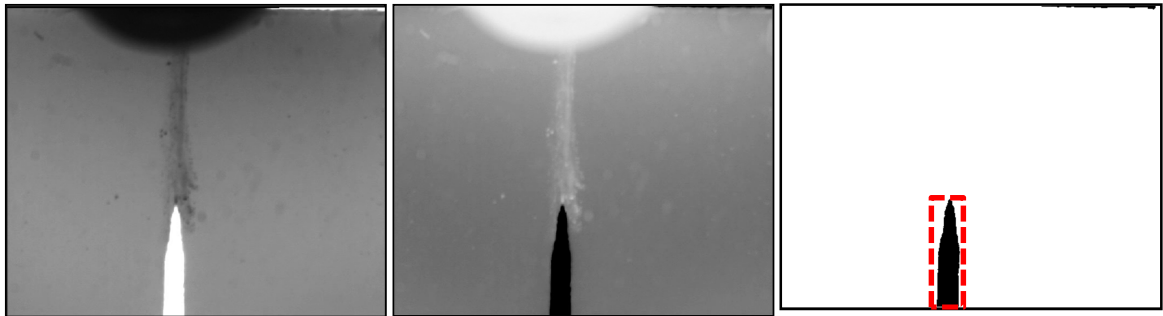


Figura 3.1 - Da sinistra a destra: progressiva elaborazione dell'immagine per rendere la cricca di un provino facilmente riconoscibile come particella

Una gestione automatizzata della misura consente inoltre:

- Enorme riduzione dei tempi necessari per la misura
- Possibilità di misura su un numero maggiore di fotogrammi
- Estrema riduzione dell'influenza dell'operatore

Un esempio delle misure ottenute mediante questo metodo è riportato in **Figura 3.2**.

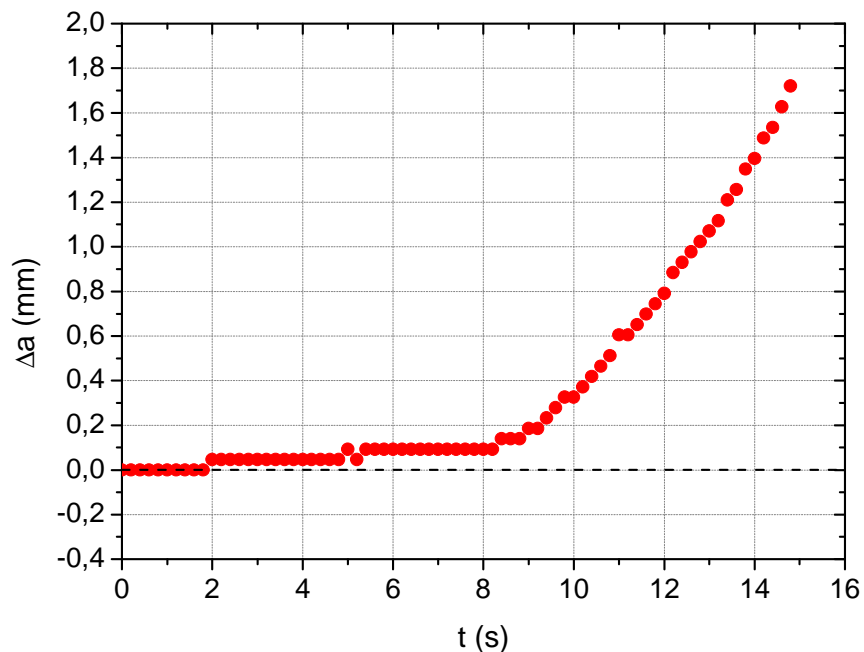


Figura 3.2 - Andamento tipico della lunghezza di cricca in funzione del tempo durante la prova di flessione a 3 punti. Fino all'innesco (8,5 s) gli spostamenti registrati sono dovuti a fenomeni di *blunting*

E' possibile evidenziare alcuni difetti del metodo di misura messo a punto. E' necessario innanzitutto che i fotogrammi sui quali si va ad operare presentino un elevato contrasto tra la zona della cricca ed il resto dell'immagine e che questo si mantenga costante durante la prova. In caso contrario, le operazioni di calibrazione del valore di *threshold* per definire il contorno della cricca, possono diventare estremamente laboriose senza portare ad un risultato che consenta una misura precisa. La misura può inoltre essere affetta da errori a causa degli spostamenti del provino.

3.1.1 Determinazione innesco della frattura

Per calcolare il valore di K_{inn} è necessario conoscere il valore del carico applicato nel momento in cui la cricca inizia a propagare. Se da un punto di vista teorico l'innesco della frattura si ha nel momento in cui la lunghezza della cricca inizia ad aumentare, operativamente è necessario definire un criterio che consenta di identificare tale punto. Si sono utilizzati e messi a confronto differenti metodi cercando di individuare una tecnica che consentisse di limitare l'influenza dell'operatore ma che permettesse di descrivere il comportamento reale del materiale.

3.1.1.1 Metodo visivo

Inizialmente si è cercato di individuare l'innesco della cricca mediante l'osservazione da parte dell'operatore del video della prova, opportunamente sincronizzato con l'acquisizione dei dati relativi al carico. Tale metodo è fortemente influenzato dalla valutazione soggettiva dell'operatore: evidenti fenomeni di arrotondamento della cricca (*blunting*) della cricca rendono in molti casi impossibile identificare il momento di innesco con sufficiente accuratezza.

3.1.1.2 Norma ISO 13586

Il metodo suggerito dalla norma ISO 13586 definisce il K_{inn} attraverso questa procedura partendo dalla curva di carico della prova (**Figura 3.3**):

- determinazione della rigidità iniziale del campione mediante interpolazione lineare del tratto iniziale della curva di carico;
- costruzione di una seconda linea retta con coefficiente angolare ridotto del 5% rispetto alla precedente;
- determinazione dell'intersezione tra la retta così costruita e la curva di carico del materiale;
- il carico in corrispondenza dell'intersezione è identificato come carico di innesco.

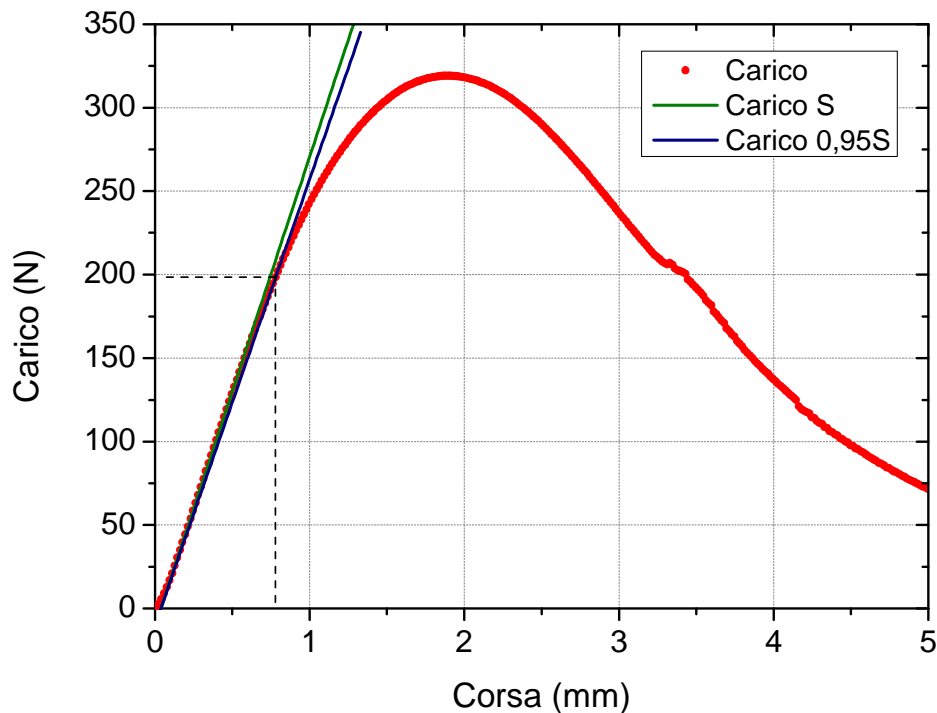


Figura 3.3 - Curva di carico di una prova di flessione a 3 punti. La linea verde è l'interpolazione lineare del tratto di carico precedente l'innescamento. In blu la curva precedente con un coefficiente angolare ridotto del 5%

Il metodo definisce così un criterio non soggettivo per identificare l'istante dell'innescamento. Si è verificato tuttavia che i tempi di innescamento ottenuti mediante tale procedura, almeno per il materiale in esame, risultano sempre molto inferiori a quelli individuati dalle video registrazioni delle prove.

3.1.1.3 Differenza $K(a(t))/K(a_0)$

Si è considerato il seguente metodo che consente di tenere in conto delle misure effettuate con la videoregistrazione ma che permette contemporaneamente di eliminare la soggettività del metodo visuale. Il metodo prevede la seguente procedura:

- Misura della lunghezza di cricca iniziale a_0 sulla superficie di frattura del provino (l'immagine della superficie di frattura è stata ottenuta mediante scanner);
- Misura delle lunghezze di cricca durante la prova di flessione a_t (ricavate dalla videoregistrazione mediante la tecnica descritta nel **paragrafo 3.1**);
- Costruzione della curva $K - t$, calcolando K utilizzando in un caso il valore di $a_0 (K_0)$ e in un altro i valori istantanei di $a_t (K_t)$.
- Determinare il punto in cui il rapporto $\frac{K_t - K_0}{K_0}$ è pari all'1%

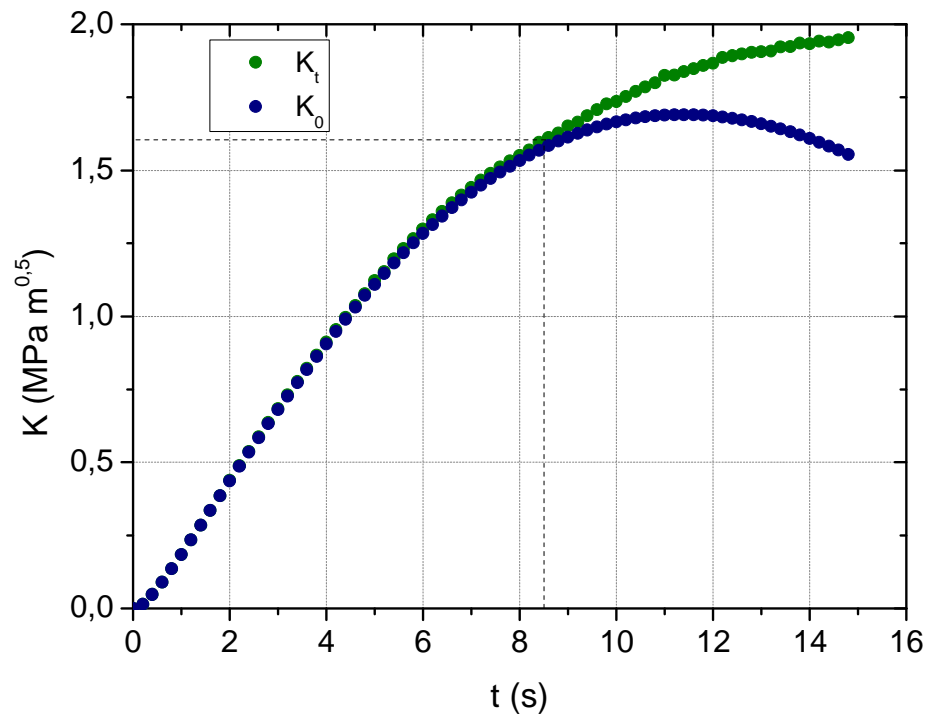


Figura 3.4 - Tipico andamento di K_t e K_0 per una prova di flessione a 3 punti

Il metodo descritto, e esemplificato in **Figura 3.4** fornisce una procedura oggettiva uguale per ogni provino. La scelta del valore di soglia pari al 1% è del tutto arbitraria ma ha mostrato in generale una buona aderenza con il valore di innesco individuato con il metodo visivo anche se in alcuni casi si è notata una sottostima del tempo di innesco.

3.2 Determinazione della lunghezza di cricca mediante curva di cedevolezza

Per le prove di *creep*, nelle quali non è possibile videoregistrare la cricca durante la prova, si è reso necessario sviluppare una procedura di analisi dati che consentisse di determinare il tempo di innesco della cricca e la sua lunghezza durante la fase di propagazione a partire dalla misura della cedevolezza del campione. Come descritto nel **paragrafo 2.4.2.1**, infatti, la cedevolezza si ottiene dal valore di deflessione del provino, misurato dagli *LVDT* presenti sulle macchine, e dal peso applicato, che rimane costante durante tutta la prova.

Nei paragrafi seguenti si illustra l'elaborazione dati messa utilizzata.

3.2.1 Relazione cedevolezza – lunghezza di cricca

3.2.1.1 Materiale elastico lineare

Per un materiale elastico lineare è possibile ricavare la seguente relazione (**Appendice A2**) che correla la cedevolezza di un provino ($C = \delta/P$; [mm/N]) con la lunghezza dell'intaglio a :

$$\frac{dC}{da} = \frac{2B}{P^2E} K^2 \quad (3.1)$$

Considerando il provino sottoposto a flessione a 4 punti, l'espressione di K è pari a:

$$K = \frac{6M\sqrt{\pi a}}{W^2} \cdot Y\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.2)$$

Dove M , momento flettente per unità di spessore, è uguale a

$$M = \frac{PL}{6B} \quad (3.3)$$

Esplicitando quindi il valore di K si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{dC}{da} &= \frac{2B}{P^2E} \left[\frac{6M\sqrt{\pi a}}{W^2} \cdot Y\left(\frac{a}{W}\right) \right]^2 = \frac{2B}{P^2E} \left[\frac{PL\sqrt{\pi a}}{BW^2} \cdot Y\left(\frac{a}{W}\right) \right]^2 \\ \frac{dC}{da} &= \frac{2L^2\pi}{EBW^4} \cdot a \cdot Y^2\left(\frac{a}{W}\right) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Integrando ed introducendo la grandezza a/W si ottiene

$$C\left(\frac{a}{W}\right) = C_0 + \frac{2\pi L^2}{EBW^2} \int_0^{\bar{a}/W} \frac{a}{W} \cdot Y^2\left(\frac{a}{W}\right) d\frac{a}{W} \quad (3.5)$$

Raccogliendo i termini costanti in un'unica costante $\alpha = \frac{2\pi L^2}{EBW^2}$ si può riscrivere la precedente equazione come

$$C\left(\frac{a}{W}\right) = C_0 + \alpha \int_0^{\bar{a}/W} \frac{a}{W} \cdot Y^2\left(\frac{a}{W}\right) d\frac{a}{W} \quad (3.6)$$

Dove C_0 , costante di integrazione, rappresenta la cedevolezza di un provino senza intaglio; il secondo termine è invece il contributo alla cedevolezza dato dalla presenza di un intaglio. La cedevolezza è nota dalla teoria delle travi. Nel caso di flessione a 4 punti e la deflessione δ misurata nel punto di applicazione del carico ($L/3$ nel caso in esame mostrato in **Figura 2.6**, si ha che

$$C_0 = \frac{\delta_{bending}}{P} + \frac{\delta_{shear}}{P} = \frac{15}{81} \cdot \frac{1}{E} \cdot \frac{L^3}{BW^3} + \frac{3}{8} \cdot \frac{1}{E} \cdot \frac{L}{BW} \cdot (2 + \nu) \quad (3.7)$$

Sostituendo l'eq. (3.7) nell'eq. (3.6) si ottiene

$$C\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{15}{81} \cdot \frac{1}{E} \cdot \frac{L^3}{BW^3} + \frac{3}{8} \cdot \frac{1}{E} \cdot \frac{L}{BW} \cdot (2 + \nu) + \frac{2\pi L^2}{EBW^2} \int_0^{\bar{a}/W} \frac{a}{W} \cdot Y^2\left(\frac{a}{W}\right) d\frac{a}{W} \quad (3.8)$$

Raccogliendo

$$C\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{1}{E} \cdot \frac{L}{BW} \cdot \left(\frac{15}{81} \frac{L^2}{W^2} + \frac{3}{8} (2 + \nu) + \frac{2\pi L}{W} \int_0^{\bar{a}/W} \frac{a}{W} \cdot Y^2\left(\frac{a}{W}\right) d\frac{a}{W} \right) \quad (3.9)$$

Secondo quanto espresso nell'eq. (3.9), la cedevolezza misurata attraverso una prova sperimentale come δ/P è l'inverso del prodotto del modulo di Young, $1/E$, moltiplicata per una serie di costanti che tengono in conto la geometria del provino (L, B, W), il tipo di materiale (ν) e la presenza di un intaglio $\left(\int_0^{\bar{a}/W} \frac{a}{W} \cdot Y^2\left(\frac{a}{W}\right) d\left(\frac{a}{W}\right) \right)$.

Il termine $\frac{L}{BW} \cdot \left(\frac{15}{81} \frac{L^2}{W^2} + \frac{3}{8} (2 + \nu) + \frac{2\pi L}{W} \int_0^{\bar{a}/W} \frac{a}{W} \cdot Y^2\left(\frac{a}{W}\right) d\frac{a}{W} \right)$ è noto nel momento in cui si conoscono tutti i termini da cui dipende e può, per comodità, essere espresso con un unico simbolo $\Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right)$. L'inverso del modulo, $1/E$, è stato sostituito con la lettera D , che denota la **cedevolezza del materiale**.

Si ha quindi che la cedevolezza sperimentale misurata su un qualsiasi provino sottoposto a flessione a 4 punti è equivalente alla cedevolezza del materiale moltiplicata per l'inverso di una lunghezza caratteristica del sistema (Φ).

$$C\left(\frac{a}{W}\right) = D \cdot \Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right) \quad (3.10)$$

3.2.1.2 Materiale viscoelastico lineare

Le precedenti relazioni sono corrette per materiali elastici. Nel caso di materiali polimerici bisogna tenere conto dell'influenza della viscoelasticità: la cedevolezza non è più un valore numerico costante ma una funzione del tempo a priori non nota e anche il comportamento a frattura, innesco e propagazione della stessa, risulta essere tempo dipendente. Se si considera una prova di frattura per *creep*, eseguita su un provino di materiale viscoelastico, si può considerare l'eq. (3.6) opportunamente riscritta.

$$C\left(\frac{a}{W}, t\right) = C_0(t) + \alpha(t) \int_0^{a/W} \left(\frac{a}{W}\right) \cdot Y^2\left(\frac{a}{W}\right) d\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.11)$$

La cedevolezza tende ad aumentare nel tempo perché:

- $C_0(t)$ e $\alpha(t)$ aumentano nel tempo per effetto della variazione nel tempo del modulo di rilassamento $E(t)$;
- dopo l'innesco della frattura, durante la propagazione della cricca, la lunghezza a aumenta nel tempo.

Considerando il periodo di innesco, durante il quale il rapporto a/W è costante, si può scrivere in analogia con l'eq. (3.9):

$$C\left(\frac{a}{W}, t\right) = \frac{1}{E(t)} \cdot \frac{L}{BW} \cdot \left(\frac{15}{81} \frac{L^2}{W^2} + \frac{3}{8} (2 + \nu) + \frac{2\pi L}{W} \int_0^{a/W} \frac{a}{W} \cdot Y^2\left(\frac{a}{W}\right) d\frac{a}{W} \right) \quad (3.12)$$

Da cui è possibile pervenire a

$$C\left(\frac{a}{W}, t\right) = D(t) \cdot \Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right) \quad (3.13)$$

O in termini logaritmici come:

$$\text{Log}\left(C\left(\frac{a}{W}, t\right)\right) = \text{Log}(D(t)) + \text{Log}\left(\Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right)\right) \quad (3.14)$$

In **Figura 3.5** si riporta la rappresentazione grafica dell'andamento della cedevolezza nel tempo per una prova di *creep*.

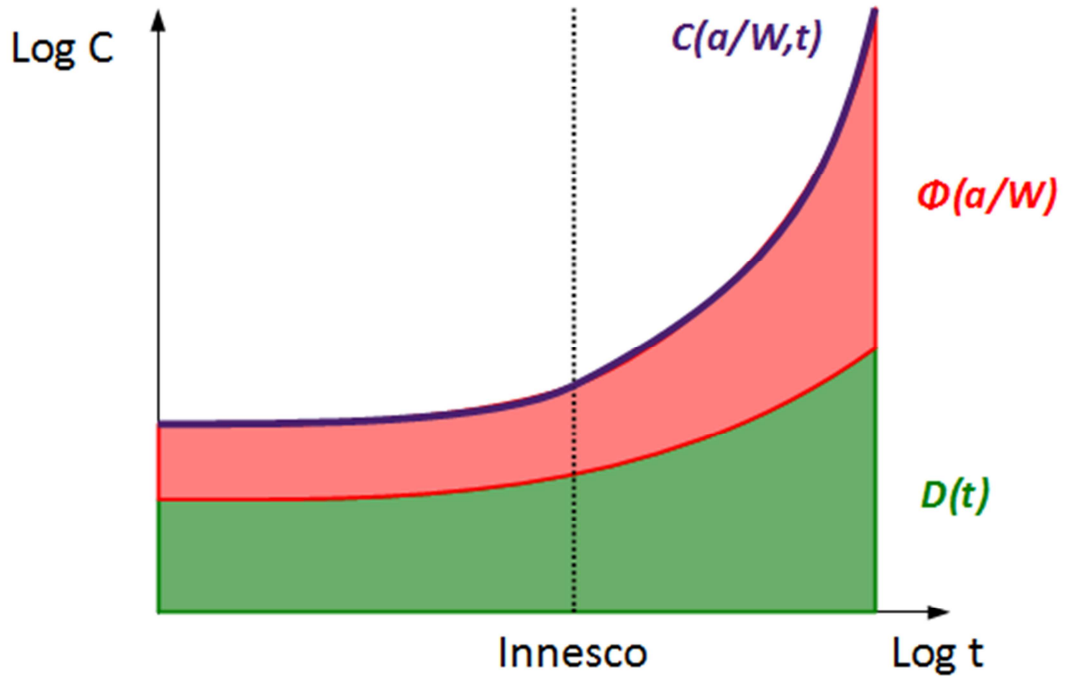


Figura 3.5 - Andamento della cedevolezza nel tempo per un materiale viscoelastico durante una prova di creep. In verde è indicato il contributo viscoelastico mentre in rosso il contributo dato dalla presenza dell'intaglio.

Per il campo di tempi e temperature considerati in questo lavoro di tesi possiamo assumere costante anche il valore di ν oltre che ovviamente le dimensioni del provino L, B, W . Pertanto l'unico parametro che influenza $\Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right)$ è $\frac{a}{W}$ e quindi nelle successive trattazioni, per comodità, si preferirà esprimere la funzione $\Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right)$ mediante la notazione $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$.

$$\Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right) \rightarrow \Phi\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.15)$$

3.2.1.3 Studio dell'inesco e della propagazione della cricca

Le relazioni sviluppate nel capitolo precedente hanno permesso di arrivare ad un'espressione che consente di scomporre la cedevolezza sperimentale in due distinti contributi:

$$C\left(t, \frac{a}{W}\right) = D(t) \cdot \Phi\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.16)$$

- $D(t)$: la componente viscoelastica della cedevolezza sperimentale $C\left(t, \frac{a}{W}\right)$, la funzione cedevolezza propria del materiale;
- $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$: la componente geometrica della cedevolezza sperimentale $C\left(t, \frac{a}{W}\right)$, una funzione il cui valore è determinato da costanti geometriche, del materiale, e dalla lunghezza del difetto.

La funzione $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$ rimane costante fino al momento dell'innescio dal momento che ogni termine rimane costante; successivamente il suo valore tende ad aumentare a seguito dell'incremento di lunghezza della cricca. Poter conoscere l'andamento della funzione $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$ durante l'intera durata della prova consente di ricavare informazioni relative alla crescita della cricca e quindi informazioni utili per stabilirne l'innescio e studiarne la propagazione.

Per ricavare l'andamento della funzione $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$ è tuttavia necessario sottrarre il contributo viscoelastico $D(t)$ dalla cedevolezza sperimentale $C\left(t, \frac{a}{W}\right)$ in modo tale da isolare il contributo di cedevolezza dato dal solo incremento delle dimensioni del difetto. L'eq. (3.16) suggerisce la possibilità di utilizzare curve di cedevolezza del materiale $D(t)$ ricavate mediante prove a piccole deformazioni, come ad esempio DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) o prove di *creep* eseguite in flessione a 4 punti su provini non intagliati (Figura 3.6). Dall'eq. (3.9) si può notare infatti che in assenza di intaglio l'espressione del parametro $\Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right)$ si semplifica molto diventando una costante pari a:

$$\Phi(L, B, W, \nu) = \frac{L}{BW} \cdot \left(\frac{15}{81} \frac{L^2}{W^2} + \frac{3}{8} (2 + \nu) \right) \quad (3.17)$$

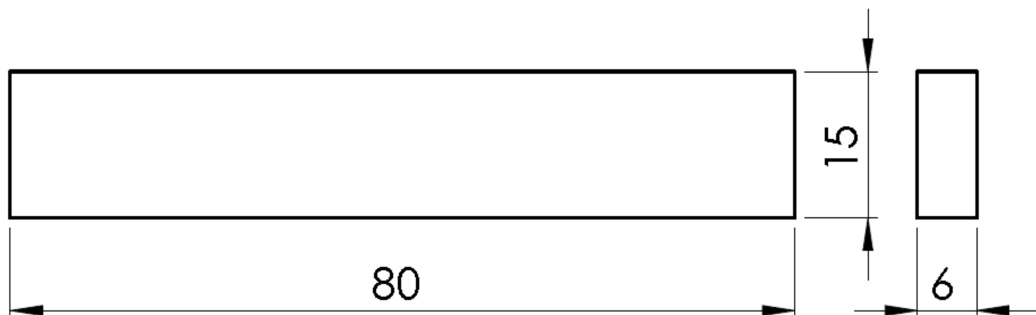


Figura 3.6 - Dimensioni del provino senza intaglio per prove di creep

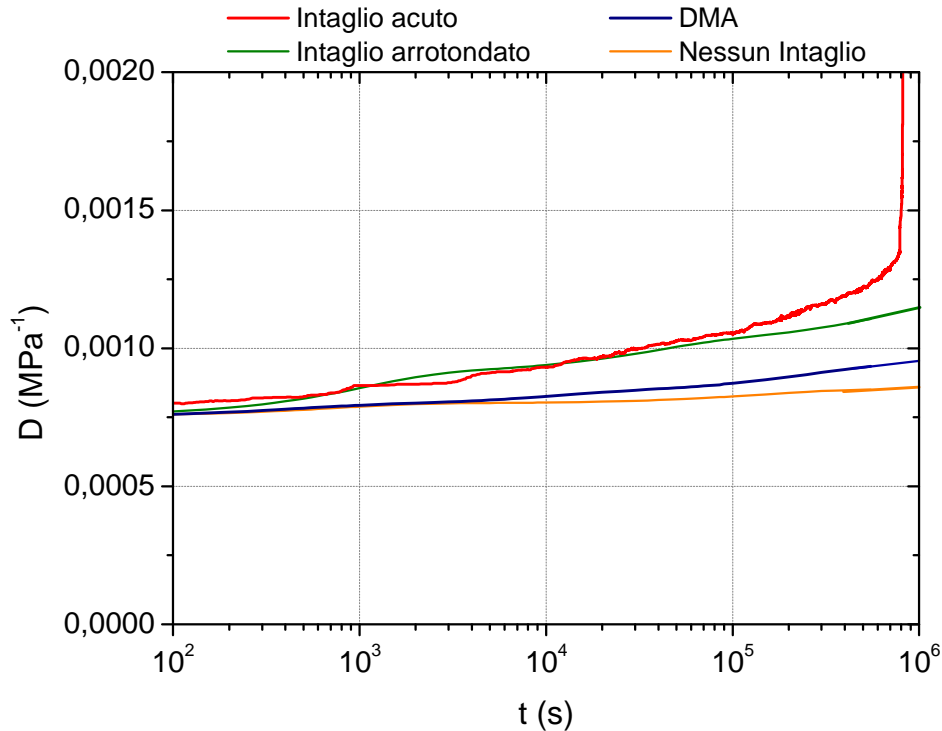


Figura 3.7 - Confronto fra gli andamenti della cedevolezza determinata mediante provini con intaglio acuto, DMA e provini non intagliati. In rosso è riportato l'andamento della cedevolezza apparente di un provino con intaglio acuto

In **Figura 3.7** è riportata come termine di paragone la curva di cedevolezza relativa ad una prova di frattura condotta su un provino con intaglio acuto. I dati relativi a questa curva, dopo l'innescò, non sono da intendersi realmente come cedevolezza del materiale in quanto contengono il contributo alla cedevolezza dato dalla propagazione della cricca.

La differenza nell'andamento della cedevolezza determinata utilizzando un provino con intaglio arrotondato è da ricercarsi nella presenza di una zona plastica all'apice della cricca. Nel caso della cedevolezza determinata attraverso *DMA* si opera infatti in essenzialmente a piccole deformazioni tali da non comportare plasticizzazioni del materiale. In **Figura 3.7** si nota come la cedevolezza ottenuta da *DMA* e prove di *creep*, su un provino non intagliato, siano in sostanziale accordo e le differenze rientrano all'interno dell'errore sperimentale.

Utilizzando provini con intaglio arrotondato è possibile simulare accuratamente lo stato di sforzo e le plasticizzazioni che si verificano limitatamente nell'intorno dell'apice della cricca, tenendo così in conto possibili comportamenti non lineari del materiale. Dalle evidenze sperimentali riportate in **Figura 1.7**, si è quindi preferito, utilizzare come curva di riferimento la cedevolezza ricavata dalle prove effettuate sui provini con intaglio arrotondato. Dal momento che nei provini con intaglio arrotondato la cricca non innesca, la cedevolezza così determinata risulta un ottimo riferimento

rispetto al quale valutare lo scostamento da un andamento puramente viscoelastico (Figura 3.8).

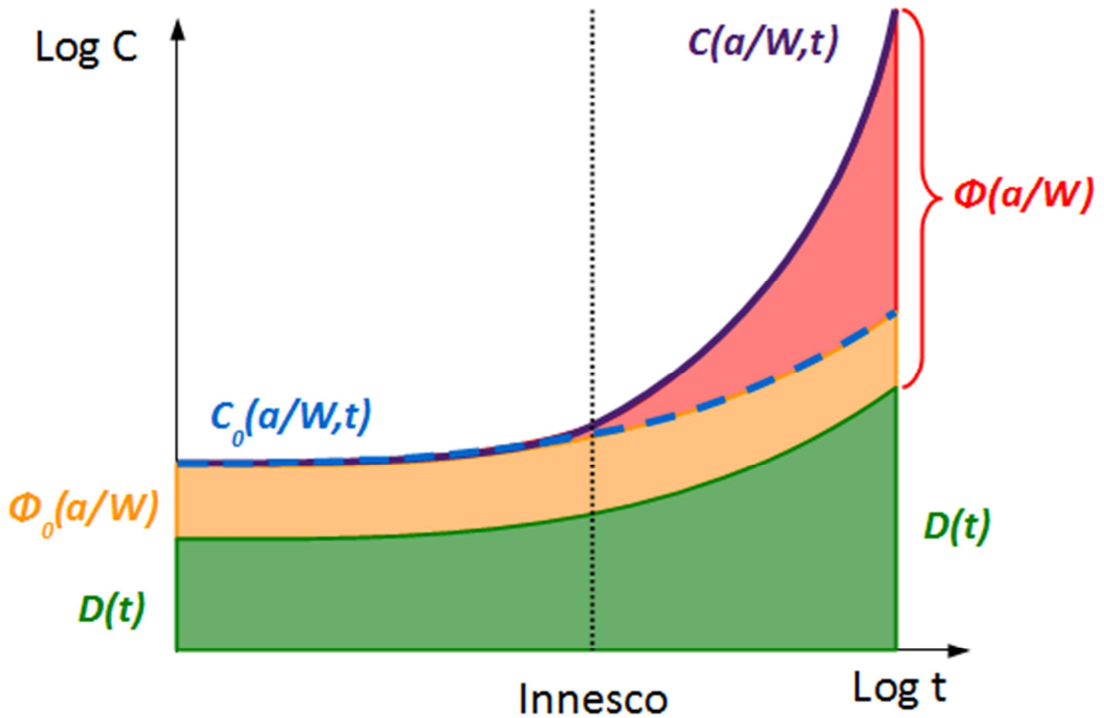


Figura 3.8 Andamento della cedevolezza sperimentale nel caso di provini con intaglio acuto ($C(a/W,t)$, in viola) e provini con intaglio arrotondato ($C_0(a/W,t)$, in azzurro)

Disponendo quindi di una curva rappresentativa del solo comportamento viscoelastico del materiale è possibile derivare le seguenti relazioni:

$$C\left(\frac{a}{W}, t\right) = D(t) \cdot \Phi\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.18)$$

$$C_0\left(\frac{a}{W}, t\right) = D(t) \cdot \Phi_0\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.19)$$

Dove l'eq. (3.18) è l'espressione della cedevolezza per un provino con intaglio acuto, mentre l'eq. (3.19) è l'espressione della cedevolezza per un provino di riferimento con intaglio arrotondato. Si ricorda che $\Phi_0\left(\frac{a}{W}\right)$ rimane costante e noto durante l'intera prova.

Facendo il rapporto termine a termine:

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = \left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (3.20)$$

Tutti i termini dell'**eq. (3.20)** sono sempre da intendersi come funzioni di $\left(\frac{a}{W}\right)$.

Una variazione di cedevolezza rispetto al riferimento è quindi dovuta ad una variazione del valore di Φ nel provino con intaglio acuto e quindi, in ultima analisi, ad un aumento della lunghezza del difetto. Se i due provini, con intaglio acuto e arrotondato, sono dimensionalmente identici si ha che:

$$\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) = 1 \quad (3.21)$$

Si è stabilita come condizione di innesco una variazione dell'1% del valore di Φ rispetto al riferimento Φ_0 . Quindi l'innesco si ha per

$$\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \geq 1,01 \quad (3.22)$$

Dal momento dell'innesco in poi la cricca tende a incrementare la propria lunghezza; riscrivendo l'**eq. (3.20)** si ottiene che:

$$\Phi = \left(\frac{C}{C_0}\right) \cdot \Phi_0 \quad (3.23)$$

Di questa relazione sono noti da prove sperimentali tutti i termini a destra dell'uguale. E' pertanto possibile ricavare per qualsiasi istante il valore di $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$ che sappiamo essere direttamente legato alla lunghezza del difetto a .

Ricavando il valore di a è possibile studiare anche la fase di propagazione della cricca.

3.2.1.4 Aspetti pratici della metodologia

La teoria sviluppata nel **paragrafo 3.2.1.3** è molto utile per l'elaborazione dei dati derivanti dalle prove di *creep*. Si è pensato quindi di approfondire alcuni rilevanti aspetti necessari all'utilizzo pratico di quanto derivato teoricamente.

Il primo aspetto fondamentale riguarda l'ottenimento della curva di riferimento necessaria per la determinazione dell'innesco e lo studio della propagazione. Dalle prove effettuate sui provini *blunt*, la funzione viscoelastica $D(t)$ è ottenibile semplicemente dividendo la cedevolezza sperimentale $C_0\left(\frac{a}{W}, t\right)$ per il fattore geometrico $\Phi_0\left(\frac{a}{W}\right)$:

$$D(t) = \frac{C_0\left(\frac{a}{W}, t\right)}{\Phi_0\left(\frac{a}{W}\right)} \quad (3.24)$$

E' molto conveniente poter disporre della $D(t)$ come funzione matematica così da poter calcolare un valore di cedevolezza D una volta dato un qualsiasi valore del tempo t . I dati sperimentali sono quindi stati interpolati utilizzando una funzione del tipo (serie di *Prony*) :

$$D(t) = D_0 + \sum_{i=1}^n D_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (3.25)$$

Cercando di ottenere sempre un valore di $R^2 \geq 0,995$. Il numero (n) di termini utilizzati varia in funzione dell'intervallo temporale su cui si estendono di dati sperimentali: essendo la durata massima delle prove nell'ordine di 10^6 secondi si sono utilizzati fino a 5 termini.

L'eq. (3.25) consente di ottenere una funzione cedevolezza $D(t)$ che descrive molto bene i dati sperimentali ottenuti ma che tuttavia non permette assolutamente di estrapolare alcun valore della cedevolezza oltre l'intervallo sperimentale. E' quindi necessario che la durata delle prove effettuate su provini con intaglio *blunt* sia sempre maggiore della durata delle prove effettuate su provini con intaglio acuto.

La funzione cedevolezza di riferimento $C_0\left(\frac{a}{W}, t\right)$ può quindi essere costruita nel seguente modo:

$$C_0\left(\frac{a}{W}, t\right) = \left(D_0 + \sum_{i=1}^n D_n (1 - e^{-t/\tau_n}) \right) \cdot \Phi_0\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.26)$$

Prendendo come $\Phi_0\left(\frac{a}{W}\right)$ il valore iniziale di $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$ del provino con intaglio acuto considerato, sempre calcolabile conoscendo tutti i valori iniziali dei parametri da cui dipende. Di conseguenza l'eq. (3.21) è sempre verificata ed è sempre utilizzabile il criterio di innesco espresso nell'eq. (3.22).

Lo studio della propagazione presuppone la possibilità di ricavare il valore di a a partire dal valore di $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$. Dal punto di vista pratico questo può presentare dei problemi vista la complessità dell'espressione della funzione $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$:

$$\begin{aligned} \Phi\left(\frac{a}{W}\right) = & \frac{L}{BW} \cdot \left(\frac{15}{81} \frac{L^2}{W^2} + \frac{3}{8} (2 + \nu) \right. \\ & + \frac{2\pi L}{W} \left[0,6272 \left(\frac{a}{W}\right)^2 - 1,0379 \left(\frac{a}{W}\right)^3 + 4,8522 \left(\frac{a}{W}\right)^4 \right. \\ & - 9,9387 \left(\frac{a}{W}\right)^5 + 20,2267 \left(\frac{a}{W}\right)^6 - 32,9577 \left(\frac{a}{W}\right)^7 \\ & \left. \left. + 47,0713 \left(\frac{a}{W}\right)^8 - 40,7556 \left(\frac{a}{W}\right)^9 + 19,6 \left(\frac{a}{W}\right)^{10} \right]_{a_0}^{\bar{a}} \right) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Una risoluzione analitica risulta sicuramente difficile e poco pratica da implementare. Si è preferito quindi disporre di una serie di valori tabulati: è infatti sempre possibile calcolare un valore di $\Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right)$ note le costanti L, B, W, ν , specifiche del provino considerato, e utilizzando possibili valori di a . E' anche possibile calcolare sperimentalmente il valore di $\Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right)$ durante l'intera durata della prova mediante l'eq. (3.23). Si è quindi implementato un algoritmo che consente di ricercare il valore più prossimo a $\Phi\left(L, B, W, \nu, \frac{a}{W}\right)$, calcolato sperimentalmente, all'interno di un insieme di valori tabulati.

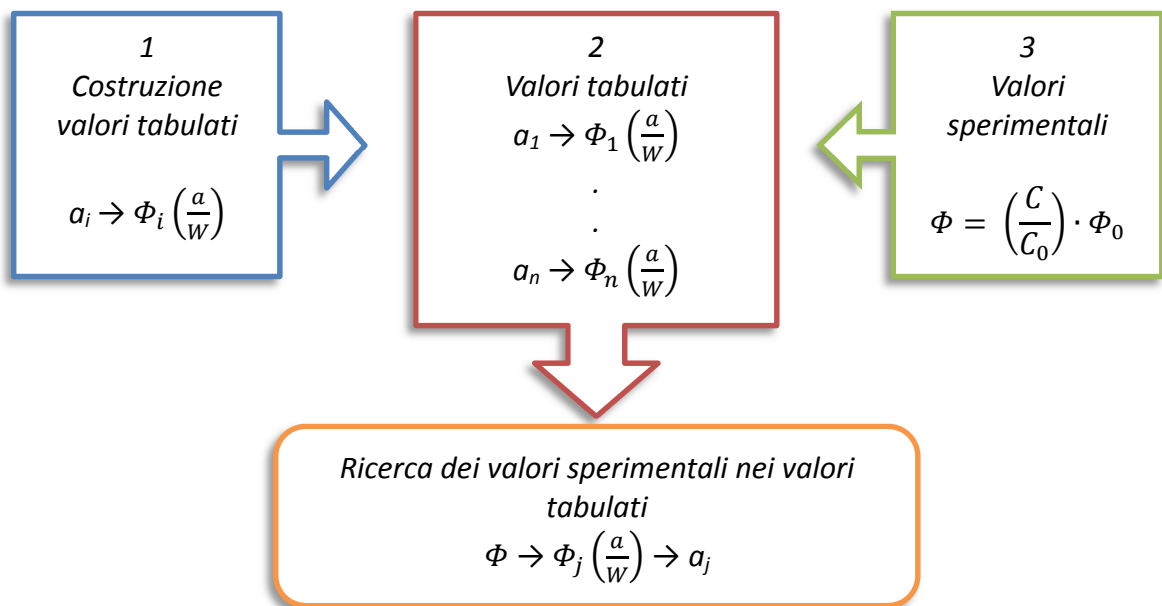


Figura 3.9 Schema a blocchi dell'algoritmo per il calcolo del valore sperimentale di Φ

A1. Nomenclatura di riferimento

Simbolo	Unità di misura	Significato
δ	[mm]	Deflessione del provino
P	[N]	Carico applicato al provino
C	[mm/N]	Cedevolezza del provino
L	[mm]	Distanza tra gli appoggi
B	[mm]	Spessore nominale del provino
W	[mm]	Altezza del provino
D	[mm ² /N]	Cedevolezza del materiale
Φ	[1/mm]	Funzione geometrica della cedevolezza
C_0	[mm/N]	Cedevolezza del provino di riferimento
Φ_0	[1/mm]	Valore di riferimento di Φ . Riferito sia al valore di Φ dei provini blunt che al valore iniziale di Φ per un provino con intaglio acuto
B^*	[mm]	Spessore efficace
B_g	[mm]	Spessore del provino a livello del groove

A2. Relazione tra K e la cedevolezza C

Per ricavare una relazione tra il fattore di intensificazione degli sforzi K e la cedevolezza è necessario partire dall'espressione del tasso di rilascio dell'energia elastica G :

$$G = \frac{d(L - U)}{dA} \quad (\text{A2.1})$$

Dove L è il lavoro compiuto dalle forze esterne e U è l'energia potenziale elastica del corpo dopo la formazione di un tratto infinitesimo di cricca che porta ad aumento di superficie dA .

L'energia elastica prodotta a seguito di uno spostamento δ

$$U = \frac{1}{2} P \delta \quad (\text{A2.2})$$

Per cui la sua variazione infinitesima è:

$$\frac{dU}{dA} = \frac{1}{2} \left(P \frac{d\delta}{dA} + \delta \frac{dP}{dA} \right) \quad (\text{A2.3})$$

Nello stesso modo, il lavoro L compiuto dalle forze esterne per produrre un aumento dA della cricca è:

$$\frac{dL}{dA} = P \frac{d\delta}{dA} \quad (\text{A2.4})$$

Pertanto sostituendo la (A2.4) e la (A2.5) nella (A2.1) possiamo dire che il termine G è pari a:

$$G = \frac{1}{2} \left(P \frac{d\delta}{dA} - \delta \frac{dP}{dA} \right) \quad (\text{A2.5})$$

Dalla definizione di cedevolezza ($C = \delta/P$), derivando δ in funzione della superficie A , possiamo ricavare il termine:

$$\frac{d\delta}{dA} = P \frac{dC}{dA} + C \frac{dP}{dA} \quad (\text{A2.6})$$

Sostituendo la (A2.6) nella (A2.5), e tenendo presente che $dA = Bda$, dove a è la lunghezza della cricca e B è lo spessore del corpo, si ottiene:

$$G = \frac{P^2}{2B} \cdot \frac{dC}{da} \quad (\text{A2.7})$$

Data la relazione tra G e K :

$$G = \frac{K^2}{E} \quad (\text{A2.8})$$

Si ottiene la relazione cercata

$$\frac{dC}{da} = \frac{2B}{P^2 E} \cdot K^2 \quad (\text{A2.9})$$

Risultati e discussione

4.1 Trattamento termico

Prima di effettuare qualsiasi prova di caratterizzazione meccanica, si sono sottoposti i provini a trattamento termico in stufa con l'obiettivo di uniformare tutti i campioni nei confronti dell'invecchiamento fisico.

Il trattamento comprende una fase di riscaldamento fino ad una temperatura vicina alla T_g del materiale, un mantenimento a tale temperatura per un'ora e infine un lento raffreddamento fino a temperatura ambiente della durata di circa 12 ore. La fase di raffreddamento è stata ottenuta per semplice spegnimento della stufa e mantenimento al suo interno dei provini fino a temperatura ambiente (**Figura 4.1**).

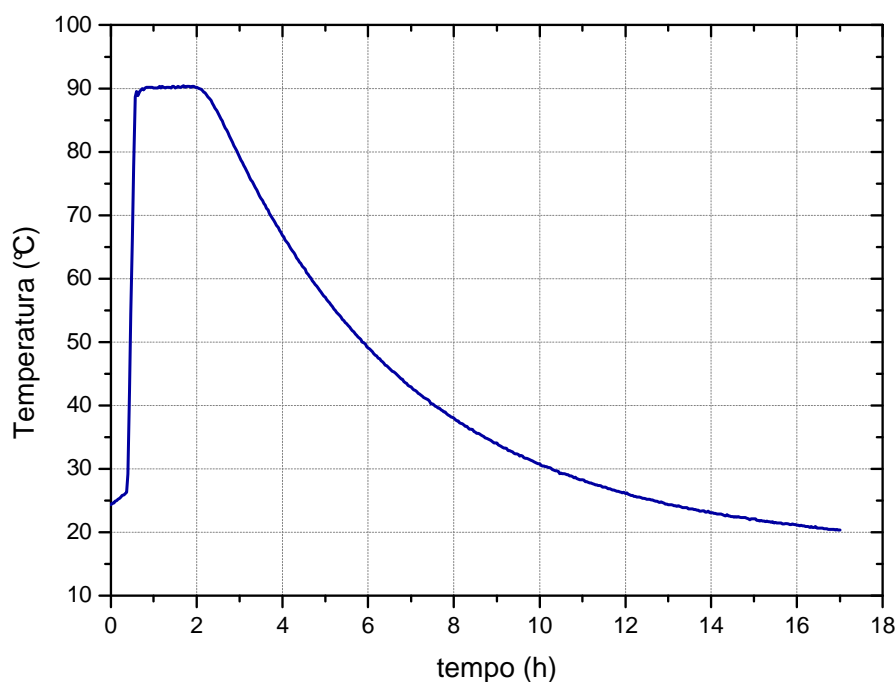


Figura 4.1 - Trattamento termico applicato

Sui provini così trattati, sono state effettuate prove di trazione per valutare l'andamento del valore di sforzo di snervamento (σ_y) rispetto al tempo di invecchiamento. Le prove di trazione sono state eseguite su provini non trattati al fine di stabilire un riferimento, e su provini lasciati invecchiare dopo il trattamento termico in camera termostatica a 23°C per tempi crescenti (4 ore e 72 ore).

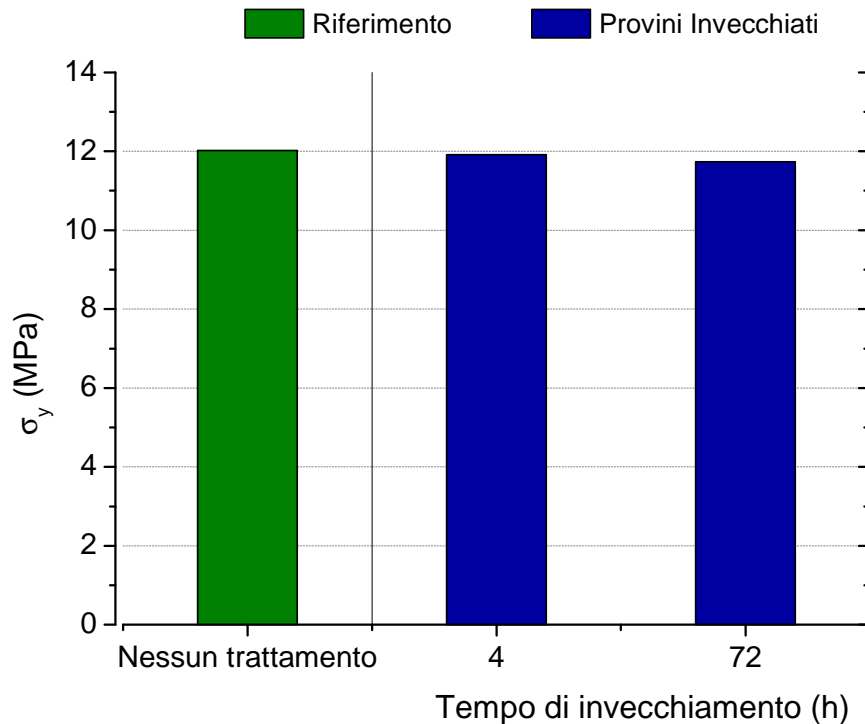


Figura 4.2 - Risultati delle prove di trazione. Andamento del valore dello sforzo di snervamento rispetto al tempo di invecchiamento

Le prove (**Figura 4.2**) hanno mostrato un andamento pressoché costante del valore dello sforzo di snervamento con il tempo di invecchiamento. Si può quindi ritenere trascurabile, a seguito del trattamento termico, l'effetto dell'invecchiamento fisico sulle proprietà meccaniche dei provini.

4.2 Prove di frattura

4.2.1 Prove preliminari

Volendo utilizzare i principi della meccanica della frattura lineare elastica, è fondamentale che i valori del fattore d'intensificazione degli sforzi, K , ottenuti durante le prove siano intrinseci dei materiali, cioè indipendenti dalle dimensioni dei campioni utilizzati. Il parametro K risulta indipendente dalla geometria dei campioni se lo stato di sollecitazione è di deformazione piana e se la dimensione della zona di deformazione plastica all'apice della cricca è piccola rispetto alle dimensioni caratteristiche del campione. Allo scopo di verificare le dimensioni necessarie per ottenere valori di K intrinseci del materiale si sono eseguite, sul materiale A, prove di frattura a velocità di deformazione costante in flessione a 3 punti. In queste prove, come descritto nel **paragrafo 2.4.1**, si sono variate le dimensioni dello spessore, per verificare che sia tale da garantire uno stato di prevalente deformazione piana, e la lunghezza della sezione resistente che deve essere sufficientemente grande rispetto alla dimensione della zona plastica.

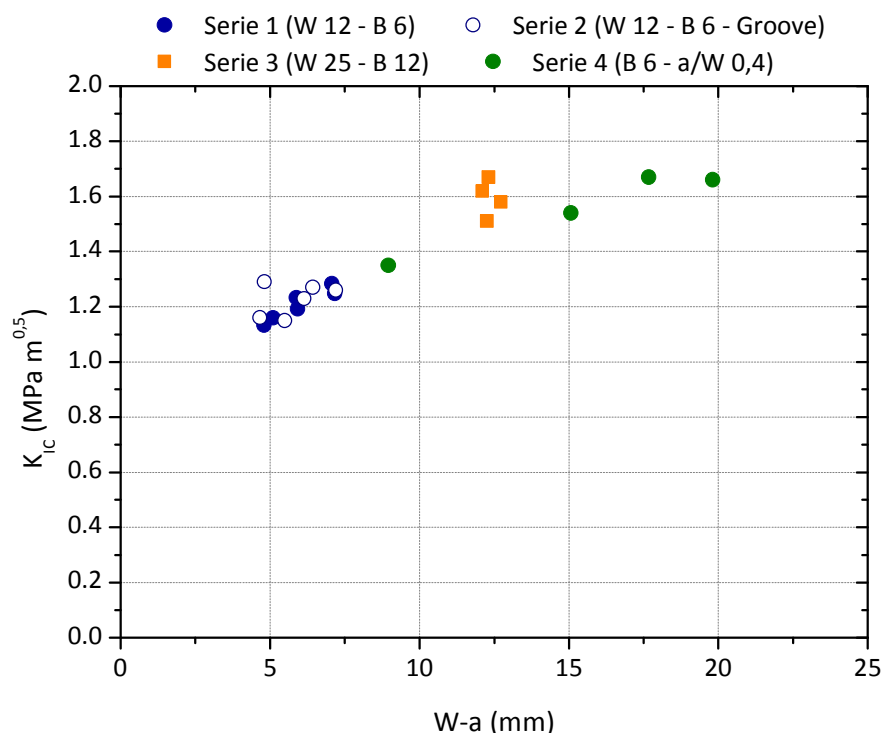


Figura 4.3 - Andamento del valore di K di innesco rispetto alla lunghezza del *ligament*

In **Figura 4.3** sono riportati i valori di K_{Ic} all'innesco della frattura in funzione della lunghezza ($W-a$) della sezione resistente. Si osserva che è necessario che la sezione resistente abbia una lunghezza superiore a 12 mm affinché il parametro K_{Ic} sia costante (pari a circa $1,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$), cioè non dipenda dalle dimensioni dei campioni. Questa dimensione relativamente grande indica che la zona plastica all'apice della cricca risulta di notevoli dimensioni per questo materiale. Non è invece presente una dipendenza del K_{Ic} rispetto allo spessore: anche raddoppiando lo spessore utilizzato non viene in alcun modo modificata la dipendenza dalla lunghezza del *ligament*.

Le prove di flessione a 3 punti effettuate hanno permesso di stabilire dei requisiti dimensionali per i provini in sostanziale disaccordo con quanto suggerito dalla norma ISO 13856. I requisiti dimensionali suggeriti nell'**eq (1.3)** sono di molto superiori rispetto a quanto determinato sperimentalmente. Secondo la norma è infatti richiesto che le dimensioni del provino siano superiori a:

$$B, a, W - a, h \geq 2,5 \cdot \left(\frac{1,6}{16}\right)^2 \approx 25 \text{ mm} \quad (4.1)$$

Mentre sperimentalmente è stato ricavato un minimo valore della lunghezza del *ligament* superiore a 12,5 mm e un valore dello spessore inferiore anche ai 6 mm. Il motivo di questa discrepanza tra i requisiti dimensionali ricavati è da ricercarsi nel meccanismo di snervamento caratteristico di questi materiali. Durante una prova di frattura, nell'intorno del difetto si verifica la formazione di una zona plastica di

dimensioni considerevoli senza tuttavia una significativa contrazione laterale: questo consente di ottenere stati di deformazione piana fino a valori di spessore molto piccoli (23). La lunghezza del *ligament* è, al contrario, un requisito più stringente rispetto allo spessore ed è richiesta una lunghezza minima diverse volte più grande dell'estensione della zona plastica. Se infatti il raggio plastico è pari, secondo *Dugdale* (eq. (1.2)), a:

$$r_p = \frac{\pi}{8} \cdot \left(\frac{1,6}{16}\right)^2 \approx 4 \text{ mm} \quad (4.2)$$

la lunghezza del *ligament* deve essere almeno 3 volte superiore.

Nel **paragrafo 2.5** si è considerata l'influenza sullo spessore data dalla presenza di riduzioni locali dello spessore (*groove*). Il problema fondamentale che ha portato all'approfondimento di questo tema è stata la necessità di determinare un valore appropriato dello spessore da utilizzare per il calcolo del fattore di intensificazione degli sforzi K . Si è riportata una relazione (22) per la determinazione di un parametro sperimentale n necessario al calcolo dello spessore efficace B^* , trovando che n è funzione dalla configurazione di carico applicata al provino da cui dipende anche la distribuzione dei carichi sul provino stesso (**Figura 2.10**).

4.2.2 Prove di frattura a carico costante

Le prove preliminari hanno consentito di definire le dimensioni dei provini, utilizzati nelle prove di *creep*, necessarie per ottenere un valore di K intrinseco del materiale. Le prove di frattura a carico costante hanno avuto come obiettivo la caratterizzazione dei materiali considerati in fase di innesco e propagazione della cricca. I comportamenti sono riportati nei grafici in **Figura 4.4**, per quanto riguarda la relazione tra K applicato e tempo di innesco ($K_{app} - t_{in}$), ed in **Figura 4.5**, per il comportamento in propagazione descritto dalla correlazione $K - \dot{a}$. Si sono innanzitutto condotte prove meccaniche in aria per definire un riferimento rispetto a cui valutare l'influenza dell'ambiente.

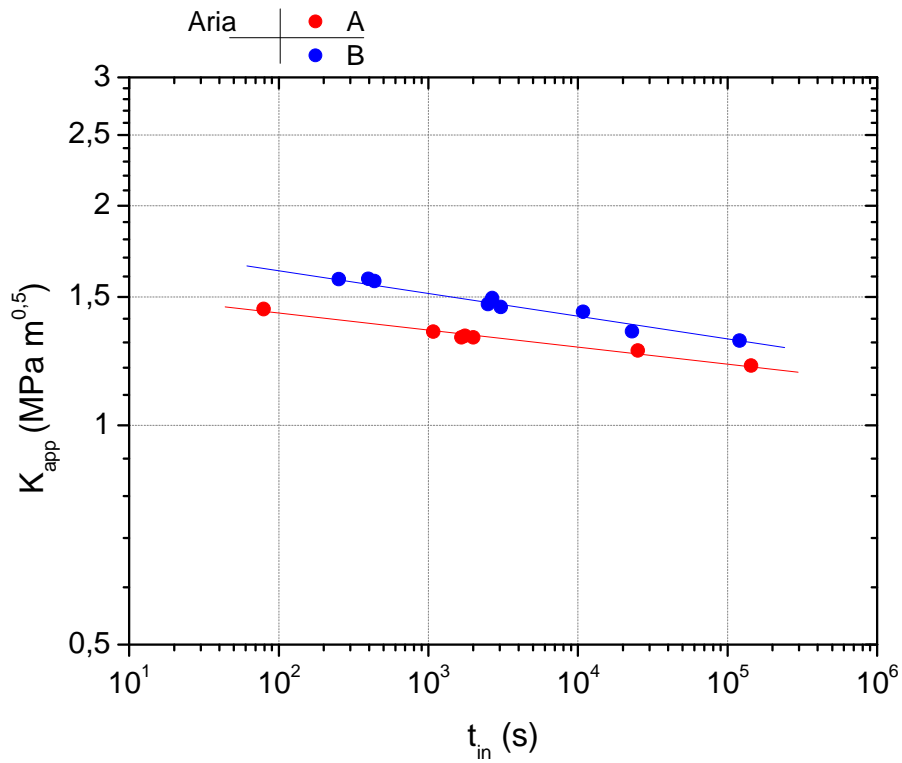


Figura 4.4 - Andamento del tempo di innesco della cricca rispetto al valore di K applicato per i due gradi di HIPS in aria. Temperatura di prova 31°C

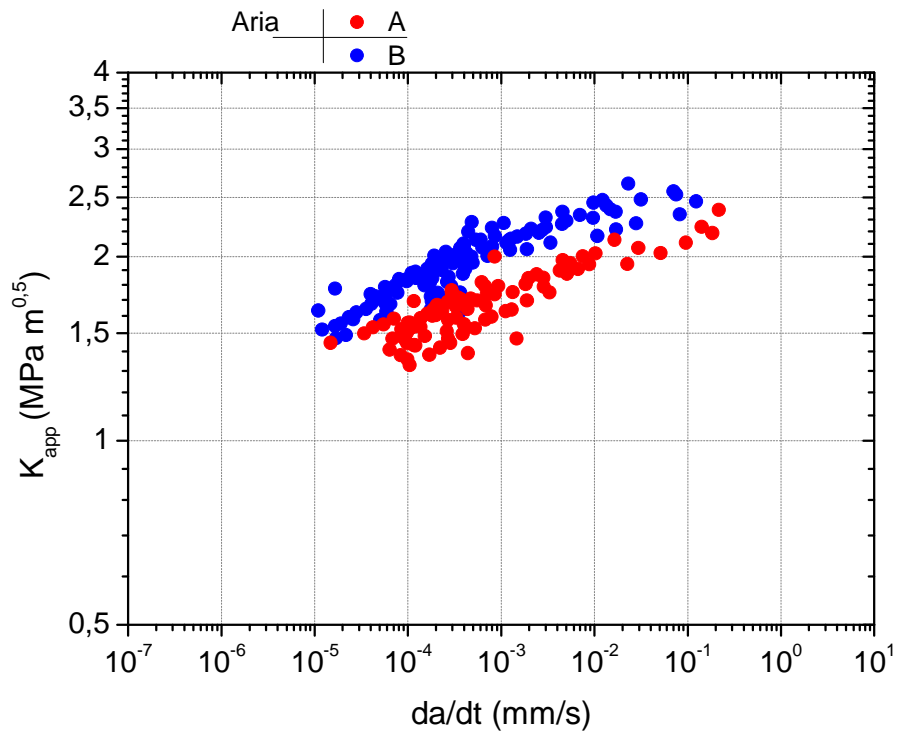


Figura 4.5 - Comportamento dei due gradi di HIPS in propagazione in aria. Temperatura di prova 31°C

Si riscontra una maggiore tenacità del materiale *B* che, a parità di *K* applicato, presenta tempi di innesco decisamente maggiori (più di un ordine di grandezza) e allo stesso modo presenta anche una maggiore resistenza alla propagazione della cricca. Questo era prevedibile prendendo in considerazione i valori delle proprietà meccaniche dei due materiali riportati in **Tabella 2.1**: modulo, sforzo di snervamento e resistenza a flessione risultano del materiale *B* risultano maggiori rispetto al materiale *A*.

4.3 Influenza dell'ambiente attivo

Per valutare l'influenza dell'ambiente attivo sulle proprietà a frattura, si sono condotte prove in presenza di olio secondo le modalità descritte (**paragrafo 2.4.2.1**). In **Figura 4.6** è riportato l'andamento $K_{app} - t_{in}$ mentre in **Figura 4.7** è riportata la relazione $K - \dot{a}$.

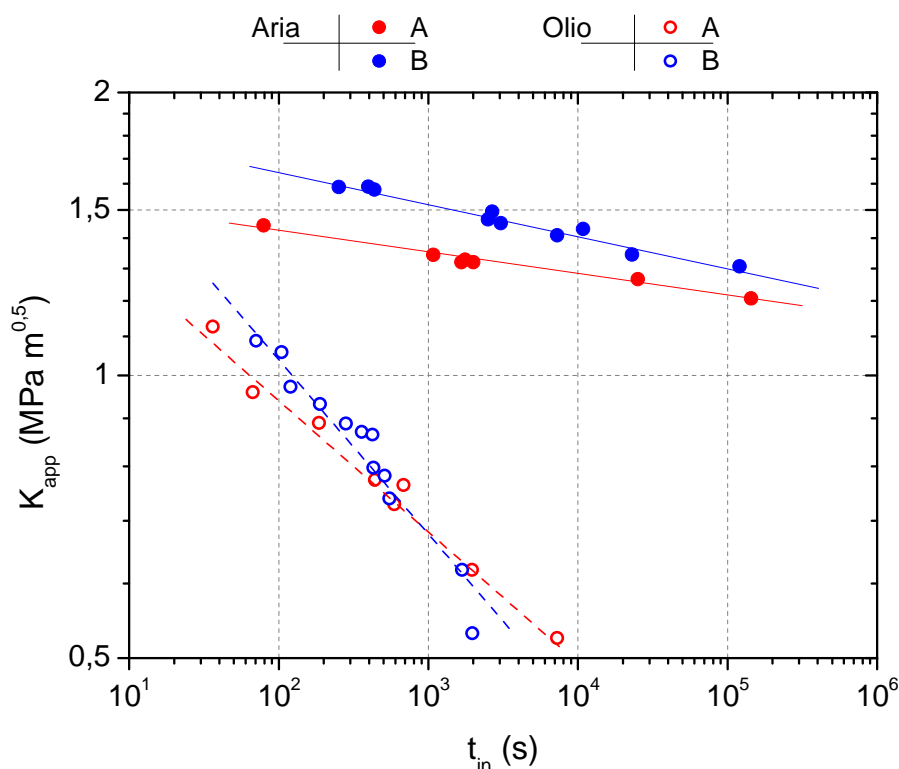


Figura 4.6 - Confronto tra le relazioni K applicato - tempo di innesco in aria e in olio per i due gradi di HIPS. Temperatura di prova 30°C

In **Figura 4.6** si nota come l'azione dell'olio si espliciti in modo pressoché istantaneo e comporti una drastica riduzione della tenacità. E' possibile infatti notare come la relazione $K_{app} - t_{in}$ in presenza di olio differisca da quella in aria fin da tempi di innesco molto piccoli e non accessibili alle prove di *creep* effettuate. In presenza di olio, i due materiali presentano tempi di innesco molto simili, a parità di K applicato, ed è possibile riscontrare una maggiore resistenza del materiale *A* solo per valori di K applicato inferiori a $0,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

In presenza di olio, anche il comportamento in propagazione risulta influenzato. Si riscontra un effetto evidente per basse velocità di avanzamento della cricca, mentre per alte velocità di propagazione il materiale tende a manifestare un comportamento simile a quanto farebbe in assenza di ambiente attivo. Questo è dovuto al fatto che all'aumentare della velocità di propagazione della cricca diminuisce il tempo medio di interazione tra l'olio e la zona plastica all'apice della cricca.

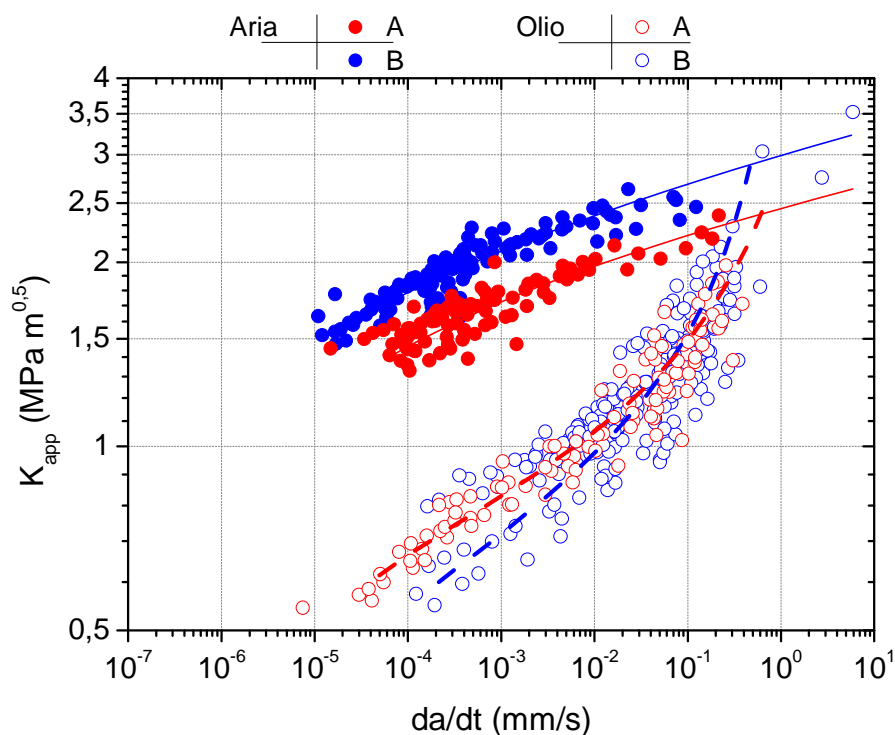


Figura 4.7 - Confronto tra il comportamento in propagazione in aria ed in olio dei due gradi di HIPS. Temperatura di riferimento 31°C

In fase di propagazione in ambiente non si nota un'evidente differenza nel comportamento dei due materiali. Solo per basse velocità di propagazione (inferiori a 10^{-3} mm/s) il materiale *B* sembra presentare una velocità più alta rispetto al materiale *A*. Questo andamento sarebbe in accordo con quanto visto nel **paragrafo 1.5.1.4**: la presenza nel materiale *A* di particelle di gomma di dimensioni maggiori (**Figura 2.1**) consente una resistenza maggiore in ambiente per sforzi medio - bassi. In presenza di sforzi elevati, invece, le particelle di piccole dimensioni rappresentano il rinforzo più efficiente ed, unitamente alla diminuzione dell'effetto dell'ambiente a velocità elevate di avanzamento della cricca, le differenze tra i due materiali si fanno trascurabili. La presenza dell'olio comporta tuttavia una maggiore riduzione, rispetto al comportamento in aria, della resistenza alla propagazione della cricca nel materiale *B* rispetto a quanto non avvenga per il materiale *A*.

Dai dati ottenuti dalle prove di *creep* si è inoltre calcolato l'andamento di G in funzione del tempo di innesco (**paragrafo 1.1.1**):

$$G = K_{app}^2 D(t_{in}) \quad (4.3)$$

I valori di cedevolezza ($D(t_{in})$) utilizzati derivano dalle prove di *creep* eseguite sui provini con intaglio arrotondato (*blunt*). In **Figura 4.8** sono riportate le curve di cedevolezza delle prove a piccole deformazioni (svolte da *Polimeri Europa* - DMA – in nero) e delle prove di *creep* relative ai provini con intaglio arrotondato (in rosso). Si nota un andamento leggermente diverso dovuto probabilmente all'influenza delle estese plasticizzazioni all'apice della cricca presenti nei provini utilizzati nelle prove di *creep*.

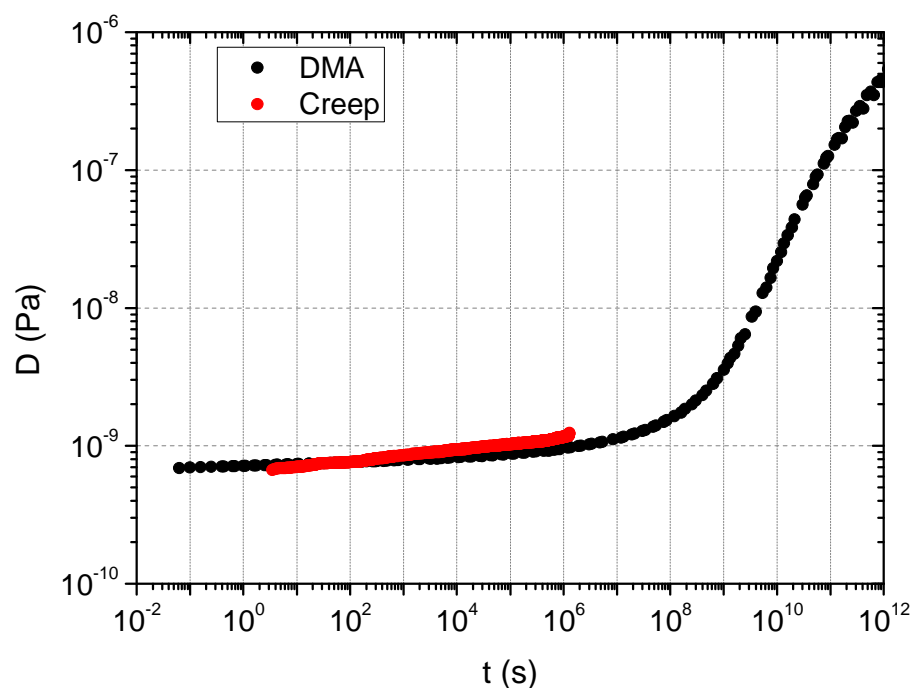


Figura 4.8 - Curve di cedevolezza derivate dalle prove a piccole deformazioni (in nero) e dalle prove di creep (in rosso – materiale A).

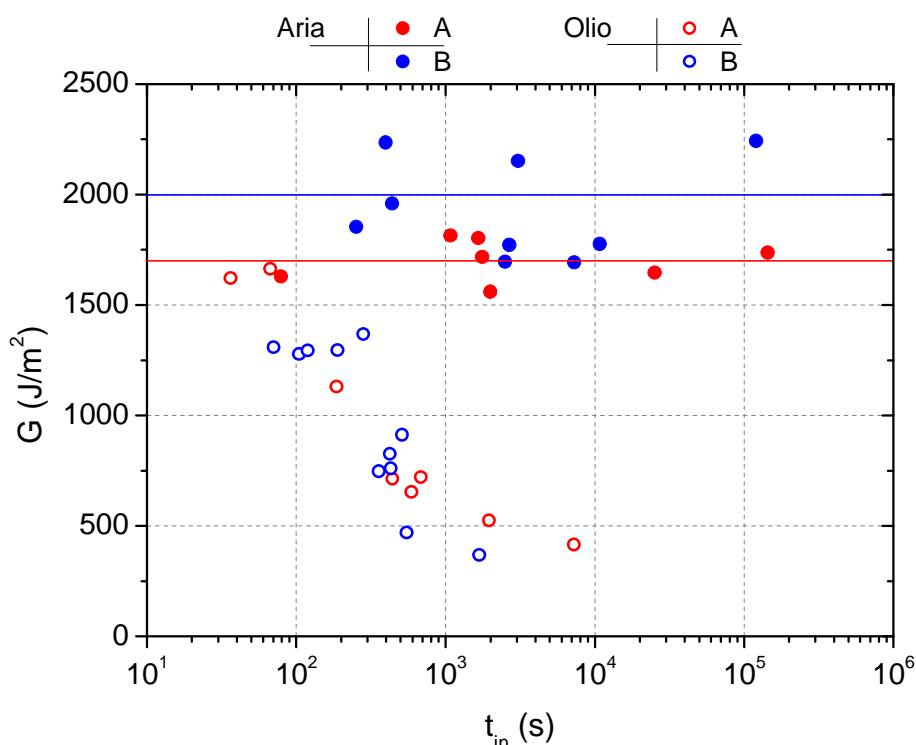
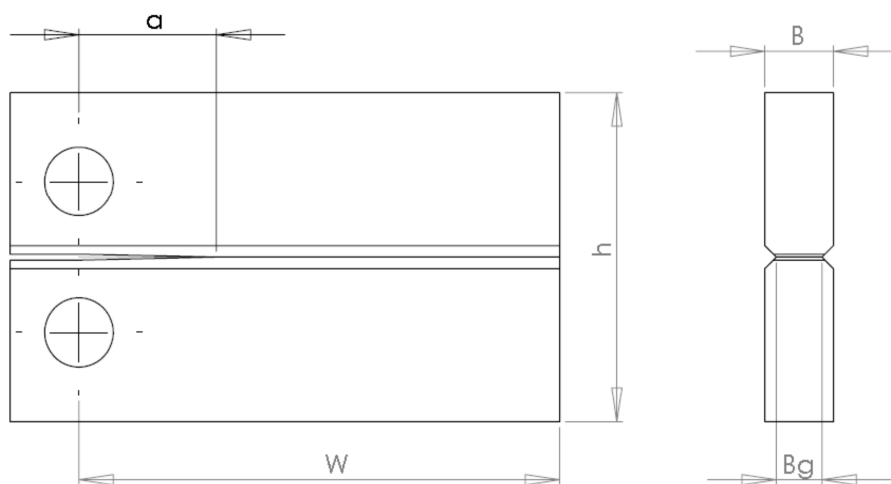


Figura 4.9 - Andamento di G con il tempo di innesco relativo alle sole prove di creep. temperatura di riferimento 31°C

Per le prove in aria, per entrambi i materiali, si nota un valore costante di G anche se i dati sono soggetti ad una certa dispersione soprattutto per il materiale B (Figura 4.9). In aria, la dipendenza del tempo di innesco dal K applicato è dovuta esclusivamente alla variazione del valore della cedevolezza col tempo. In presenza di olio, invece, il valore di G tende a decrescere all'aumentare del tempo di innesco. In questo senso mentre in aria il lavoro compiuto sulla zona di processo dal materiale circostante per innescare la cricca rimane costante, in olio il lavoro necessario diminuisce all'aumentare del tempo di contatto tra l'olio e la zona di processo all'apice della cricca.

4.4 Confronto con geometrie e storie di carico differenti

Durante lo svolgimento della presente tesi, è stato possibile confrontare i risultati precedentemente mostrati con i dati provenienti da un progetto di ricerca incentrato sul medesimo argomento. In questo ambito si sono studiati gli stessi materiali sottoposti però ad una diversa storia di carico ed utilizzando provini di differente geometria. Nello specifico, sono stati utilizzati provini *DCB* (*Double Cantilever Beam* - Figura 4.10) sottoposti a velocità di deformazione costante sia in aria che in olio.



Simbolo	Valore [mm]
W	42
H	28,8
B	6
Bg	4,5
a	12

Figura 4.10 - Dimensioni del provino DCB

Le prove sono state condotte a differenti velocità di deformazione (100 mm/min; 10 mm/min; 1 mm/min; 0,1 mm/min).

Le prove di *creep* sono state condotte a 31°C che, come già menzionato, è risultata essere la temperatura minima controllabile durante l'intera durata dei test. Le prove a velocità di deformazione costante sono state svolte a 23°C: è stato comunque possibile confrontare i dati derivanti dalle due storie di carico ricorrendo al principio di equivalenza tempo – temperatura valido per i materiali polimerici. E' infatti possibile confrontare dati relativi a temperature differenti stabilendo una temperatura di riferimento e traslando di un'opportuna quantità (*shift factor*) sulla scala (logaritmica) dei tempi i dati provenienti da prove effettuate a temperatura diversa da quella di riferimento. L'andamento dello *shift factor* rispetto alla temperatura (**Figura 4.11**) è stato ricavato dai dati forniti da *Polimeri Europa* ottenuti dal materiale A e ritenuti validi anche per il materiale B dal momento che la matrice stirenica è identica.

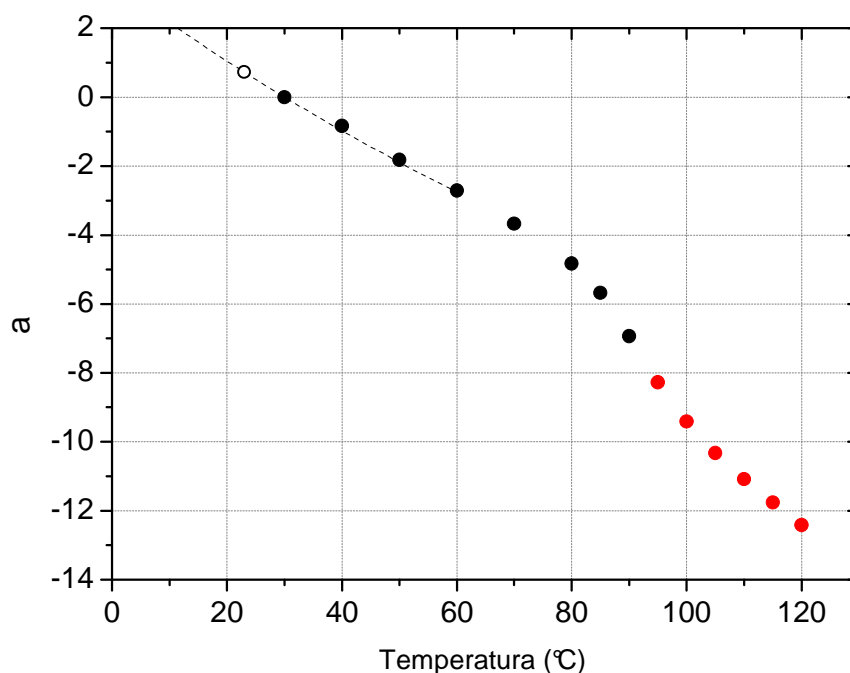


Figura 4.11 - Andamento dello *shift factor* (a) con la temperatura. Il quadrato vuoto è il valore a 23°C estrapolato da *fitting* dei dati sperimentali secondo l'equazione di Arrhenius. In rosso sono riportati i punti oltre la T_g del materiale

Dal momento che non era disponibile sperimentalmente il valore dello *shift factor* a 23°C, si è ricorso all'estrapolazione del valore dal *fitting* dei dati sperimentali eseguito secondo l'equazione di Arrhenius:

$$\text{Log}_{10}a_T = -\frac{E_a}{2,303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (4.4)$$

Dove E_a è l'energia di attivazione, R la costante universale dei gas e T_0 la temperatura di riferimento pari, in questo caso, a 31°C. Il valore dello *shift factor* a 23°C così determinato è pari a 0,824.

Tutte le comparazioni tra le due serie di dati sono state effettuate ponendosi a 23°C come temperatura di riferimento.

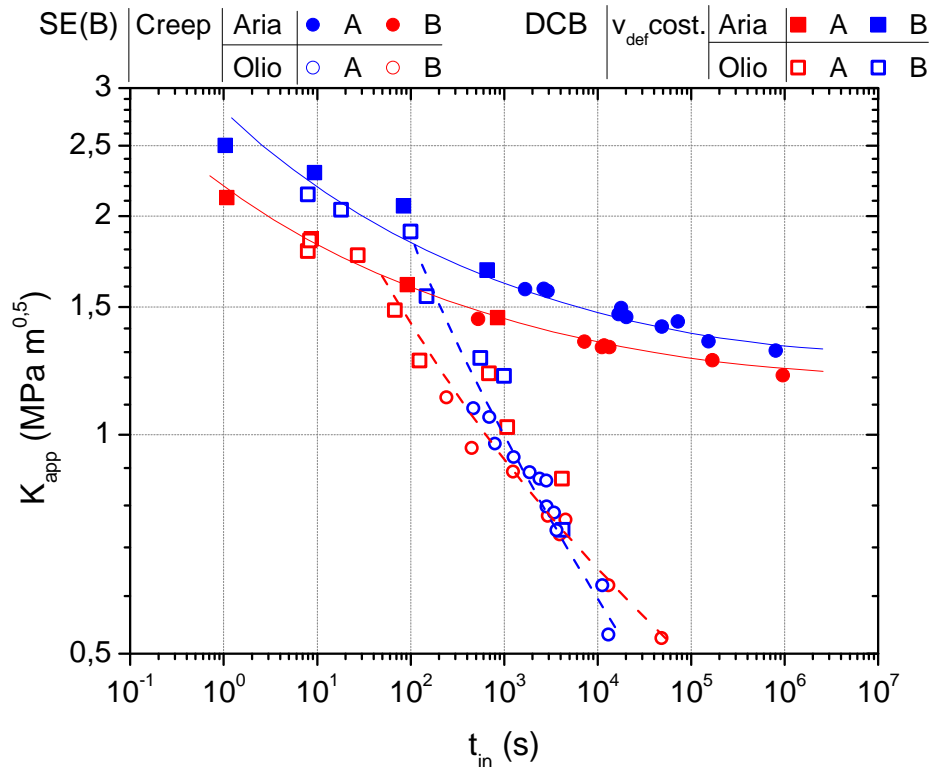


Figura 4.12 - Grafico complessivo della relazione $K_{app} - t_{in}$ in aria e olio per le geometrie e storie di carico considerate. Temperatura di riferimento 23°C.

I dati in **Figura 4.12** mostrano un buon accordo sull'andamento relativo all'innesco anche se è disponibile solo una limitata sovrapposizione dei dati dovuta principalmente alla diversa durata caratteristica delle prove. Le prove di *creep* in cui si registrano tempi di innesco molto inferiori ai 100 secondi sono da considerarsi poco affidabili; prove a velocità di deformazione costante con tempi di innesco superiori ai 1000 secondi sono risultate essere affette da problematiche sperimentali dovute ad errori nell'acquisizione dei dati o dei video delle prove (necessari per la determinazione della lunghezza di cricca). In mancanza di ulteriori dati per validare l'effettiva sovrapposizione delle curve derivanti dalle due configurazioni, si può affermare che la storia di carico applicata ai provini non modifica la relazione tra K_{app} e tempo di innesco t_{in} .

Come atteso, nel caso della configurazione DCB si nota che per prove sufficientemente veloci (tempi di innesco brevi e velocità di propagazione della cricca elevate), si ha una scarsa influenza dell'ambiente e si registrano valori di tenacità pressoché identici a quanto determinato in aria; in prove più lente, invece si nota una drastica riduzione della tenacità.

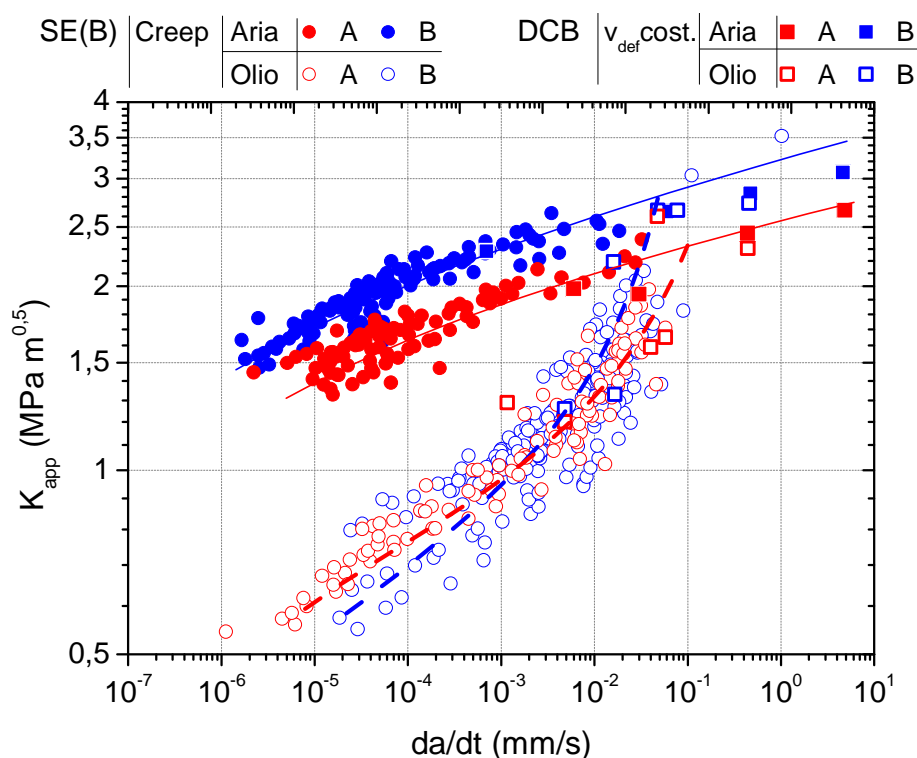


Figura 4.13 - Comportamento in propagazione dei due materiali secondo geometrie e storie di carico differenti. Temperatura di riferimento 23°C

Osservando i dati riportati in **Figura 4.12** e **Figura 4.13**, si nota un buon accordo tra i dati relativi alle prove di *creep* e quelli delle prove a velocità di deformazione costante. Le differenze possono essere dovute, oltre che all'errore sperimentale, al diverso metodo per la determinazione del tempo di innesco e alla diversa interazione tra l'ambiente e la zona plastica del provino. Nel caso della sollecitazione a velocità di deformazione costante, la zona plastica si forma e propaga progressivamente durante la durata della prova, in relazione alla velocità di deformazione imposta. In una prova di *creep*, invece, si forma immediatamente al momento del caricamento un'estesa zona plastica che rimane in contatto con l'ambiente fino al momento dell'innesco quando propaga con velocità crescente anche nel resto del provino. A seconda dell'influenza di questo schema di interazione, la storia di carico applicata al provino potrebbe avere un maggiore o minore effetto sulla tenacità determinata in ambiente.

Il buon accordo fra i dati suggerisce un utilizzo complementare di queste due storie di carico per ampliare la finestra sperimentale entro cui caratterizzare il comportamento dei materiali.

4.5 Confronto con i dati presenti in letteratura

Nel **paragrafo 1.5.1.4** si sono riportati degli studi presenti in letteratura riguardanti argomenti simili a quanto trattato nella presente tesi. I dati relativi allo studio

condotto da *Corleto et al.* riportati in **Figura 1.19** sono stati rielaborati ed espressi in termini di $K - \dot{a}$ così da poter essere confrontati con i risultati presenti in **Figura 4.13**.

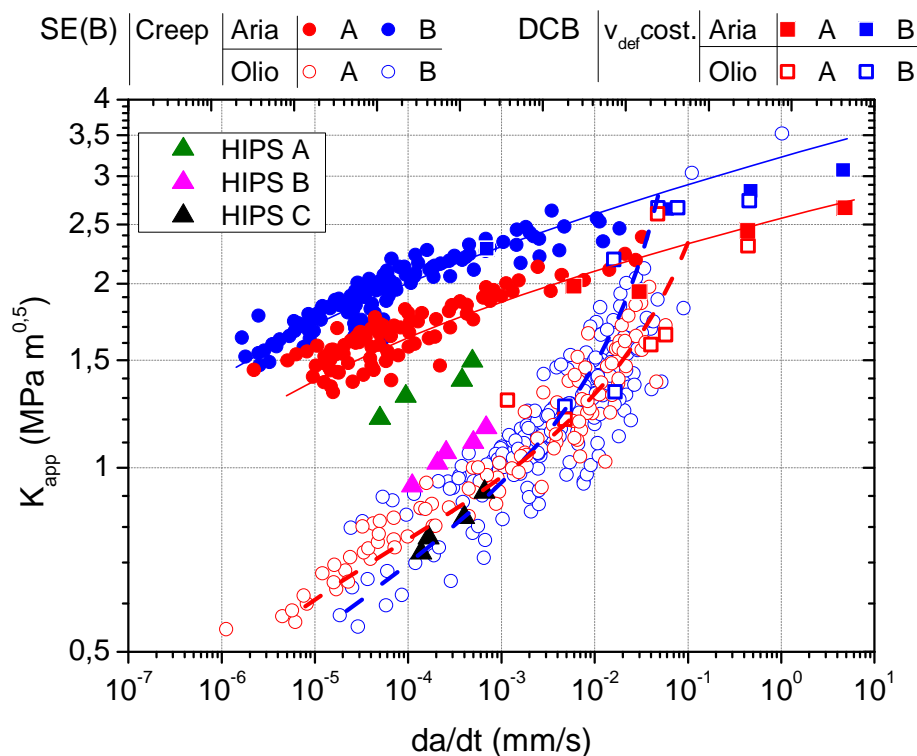


Figura 4.14 - Confronto tra i dati ottenuti dalle prove sperimentali e i dati riportati in letteratura (5).

I dati sono in ottimo accordo nel caso dell'HIPS C, e in buon accordo nel caso dell'HIPS B. L'HIPS A presenta invece una resistenza elevatissima in presenza di ambiente attivo tanto da essere quasi in linea con il comportamento del materiale A in aria.

I risultati proposti nello studio di *Altstaedt et al.* (6) sono sicuramente più difficili da mettere in diretto confronto con quelli ottenuti dalle prove di *creep*. Quello che però è possibile constatare è che anche nel caso delle prove in fatica le curve relative al comportamento in aria e le curve relative al comportamento in ambiente tendono ad avere un comportamento simile ad alte velocità di propagazione della cricca. Dal grafico in **Figura 1.23** si ha infatti che il punto in cui le due curve tendono a ricongiungersi è circa $10^{-2} mm/ciclo$ ed essendo le prove condotte a 10Hz e pari a circa $10^{-1} mm/s$, molto simile a quanto visto nelle prove di *creep*.

L'azione dell'ambiente è quindi legata ad un tempo minimo di contatto necessario all'agente attivo per plasticizzare l'intera zona plastica all'apice della cricca (**paragrafo 1.5**). A partire dai dati in relativi alla fase di propagazione, si propone una relazione per determinare in modo approssimato il valore del tempo minimo di contatto τ . Considerando sul grafico in **Figura 4.13** il punto in cui il comportamento tra aria e olio

inizia a differenziarsi (incrocio tra linea continua e tratteggiata con coordinate K_p e a_p) si ha che:

$$\tau = \frac{\frac{\pi}{8} \cdot \left(\frac{K_p}{\sigma_y}\right)^2}{a_p} \quad (4.5)$$

Ossia τ è dato dal rapporto tra l'estensione della zona plastica **eq.(1.2)** e la velocità di propagazione della cricca. Per i materiali in esame si ha per il materiale A $\tau \approx 80$ s e per il materiale B $\tau \approx 130$ s. Confrontando con i dati in **Figura 4.12**, il calcolo teorico è abbastanza in linea con i risultati sperimentali anche se tende a prevederne una sovrastima.

Osservazioni conclusive

Il lavoro di tesi condotto ha portato alla messa a punto di un metodo efficace per la determinazione della lunghezza della cricca durante una prova di *creep* permettendo di studiare separatamente la fase di innesco e la fase di propagazione della cricca. Il vantaggio di un approccio di questo tipo è sicuramente quello di poter stabilire quale fase (innesco o propagazione) controlla la il tempo complessivo di frattura del materiale e se le relazioni determinate in aria si conservano anche in presenza di ambiente attivo. Nel caso specifico del confronto dei materiali considerati si è visto che in aria la resistenza a frattura complessiva è influenzata significativamente sia dalla fase di propagazione che da quella di innesco. I tempi di frattura maggiori per il materiale *B* sono dati, a parità di *K*, da tempi di innesco maggiori e velocità di propagazione inferiori. In presenza di ambiente attivo invece la differenza tra i due materiali in fase di propagazione diventa trascurabile ed è quindi la fase di innesco a determinare il migliore o peggiore comportamento complessivo a frattura (**Figura 5.1**).

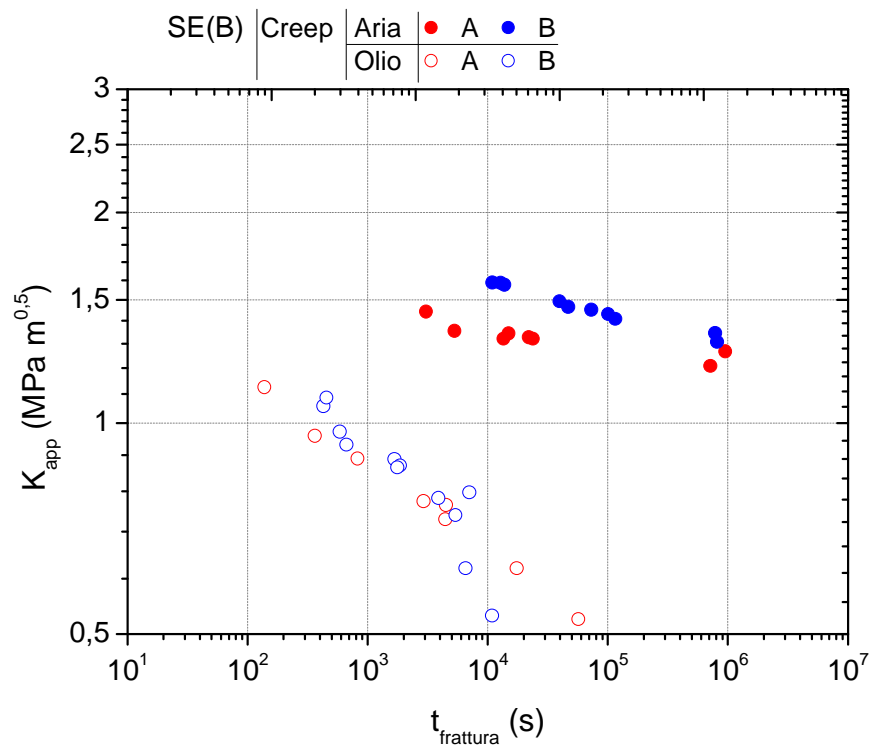


Figura 5.1 - Confronto tra le relazioni *K* applicato - tempo di frattura per i due materiali in aria e olio. Temperatura di riferimento 31°C

Pertanto, alla luce dei risultati ottenuti, nella fase di sviluppo di materiali più performanti nei confronti dell'*ESC*, in particolar modo *HIPS*, è consigliabile ottimizzare il peso molecolare della matrice, il contenuto di gomma e la dimensione delle particelle per incrementare la durata della fase di innesco.

Bibliografia

1. *Environmental Crack and Craze Growth Phenomena in Polymers*. **J. G. Williams, G. P. Marshall**. s.l. : The Royal Society, 1975, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 342, pp. 55-77.
 2. **M. Rink, et al.** Effects of detergent on crack initiation and propagation in polyethylenes. [ed.] A. Pavan B.R.K. and J.G. Williams. *Fracture of Polymers, Composites and Adheives II*. s.l. : Elsevier, 2003, Vol. 32, pp. 103-114.
 3. *A Fracture Mechanics Approach to Environmental Stress Cracking in Poly(ethyleneterephthalate)*. **Moskala, E.J.** 3, s.l. : Elsevier Science, 1998, Vol. 39, pp. 675-680.
 4. *The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers*. **Arnold, J. C.** 1, 1995, Materials Science and Engineering A, Vol. 197, pp. 119-124.
 5. **C.R. Corleto, J.S. Sosa, W.L. Bradley, J. Hurtado, M. Daumerie.** Fracture Behaviour of High-Impact Polystyrene Under an Aggressive Environment. *Polymer Engineering and Science*. 1996, Vol. 36, 1.
 6. **V. Altstaedt, S. Keiter, M. Renner, A. Schlarb.** Environmental Stress Cracking of Polymers Monitored by Fatigue Crack Growth Experiments. *Macromolecular Symposia*. 2004, Vol. 214, 1, pp. 31-46.
 7. **Meguid, S.A.** *Engineering Fracture Mechenics*. s.l. : Elsevier Applied Science, 1989.
 8. **Anderson, T.L.** *Fracture Mechanics - Fundamental and Applications*. s.l. : CRC Press, 1995.
 9. **R. Frassine, M. Rink, A. Leggio, A. Pavan.** Experimental analysis of viscoelastic criteria for crack initiation and growth in polymers. *International Journal of Fracture*. 1996, 81, pp. 55-75.
 10. **W. Bradley, W.J. Cantwell, H.H. Kausch.** Viscoelastic Creep Crack Growth: a Review of Fracture Mechanical Analyses. *Mechanics of Time-Dependant Materials*. 1998, 1, pp. 241-268.
 11. **N. G. McCrum, C. P. Buckley, C. B. Bucknall.** *Principles of Polymer Engineering*. s.l. : Oxford Science Pubblications, 1997.
-

-
12. **Argon, A.S. and Hannoosh, J.G.** 36, 1977, *Phil. Mag*, p. 1195.
 13. **Argon, A.S.** 43, 1975, *Pure Applied Chemistry*, p. 247.
 14. **Haward, R.N. and Young, R.J.** *The Physics of Glassy Polymers*. s.l. : Chapman & Hall, 1997.
 15. *New criterion for craze initiation.* **Bucknall, C.B.** 4, 2007, *Polymer*, Vol. 48, pp. 1030-1041.
 16. **Kramer, E. J.** *Polymer Glasses, Fracture of: Crazing*. [ed.] K. H. Jürgen, et al., et al. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. s.l. : Elsevier, 2001, pp. 7318-7321.
 17. **Bucknall, C. B.** *Polymer Glasses, Fracture of: Factors Controlling Toughness*. [ed.] K. H. Jürgen, et al., et al. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. s.l. : Elsevier, 2001, pp. 7322-7326.
 18. **Riande, Evaristo, et al., et al.** *Polymer Viscoelasticity - Stress and strain in practice*. s.l. : Marcel Dekker, Inc, 2000.
 19. **Jansen, J. A.** *Environmental Stress Cracking - The plastic Killer*. *Advanced Materials & Processes*. Giugno 2004, pp. 50-53.
 20. *Slow stable crack growth in high density polyethylenes.* **Chan, M.K.V. and Williams, J.G.** 2, 1983, *Polymer*, Vol. 24, pp. 234-244.
 21. **Rooke, D.P. and Cartwright, D.J.** *Compendium of Stress intensity factors*. s.l. : Her Majesty's Stationery Office, 1976.
 22. *K calibration for deep-side-grooved specimens.* **Congleton, J.** 1978, *International Journal of Fracture*, Vol. 14.
 23. *A fracture mechanics analysis of the effect of rubber content on rubber-modified polystyrene.* **Nikpur, K. and Williams, J.G.** 14, 1979, *Journal of Materials Science*, pp. 467-473.
 24. *Effects of detergent concentration and ethylene oxide chain length of the detergent molecule on stress-cracking of low-density polyethylene.* **Tonyali, Koksai and Brown, Hugh R.** 1987, *Journal of Materials Science*, Vol. 22, pp. 3287-3292.
 25. **Sternstein, S.S. and Sims, K.J.** 5, 1964, *Polymer Preprints*, p. 422.
 26. *The relationship between slow crack propagation and tensile creep behaviour in polyethylene.* **O'Connell, P.A., et al., et al.** 1995, *Polymer*, Vol. 36, pp. 2355-2362.
-

27. *Discontinuous crack growth in polyethylene under a constant load.* **Lu, X., Qian, R. and Brown, N.** 1991, Journal of Materials Science, Vol. 26, pp. 917-924.

28. *Craze morphology and molecular orientation in the slow crack growth failure of polyethylene.* **Lagarón, José M., et al., et al.** 2000, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 77, pp. 283-296.