

Napetostna korozija modificiranega polistirena

Stress Corrosion of Modified Polystyrene

Zlatko Keber, Igor Emri, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Aškerčeva 6, Ljubljana

Prikazani so rezultati raziskave napetostne korozije z butadienom modificiranega polistirena. Raziskovan je bil vpliv velikosti deformacijskega (napetostnega) stanja in časa delovanja medija na hitrost procesa napetostne korozije. Raziskava je pokazala, da je mogoče doseči neko stopnjo degradacije materiala vsled napetostne korozije bodisi s povečanjem deformacijskega stanja, bodisi s podaljšanjem časa "staranja" materiala po nanosu medija. Predlagan je bil superpozicijski princip časa in deformacijskega stanja, ki omogoča grobo napoved poteka degradacije materiala zaradi napetostne korozije za daljše časovno obdobje, na osnovi kratkotrajnih preizkusov. To je velikega pomena za testiranje izdelkov z zahtevano dolgo življensko dobo, ki je npr. za izdelke hladilne tehnike tudi do 15 let.

Ključne besede: napetostna korozija, staranje, mehanske lastnosti

The results on the research of stress corrosion in modified polystyrene are presented. The influence of aging time, after exposing the material to cleaning agent, and of magnitude of internal stress/strain state on the intensity of stress corrosion process have been investigated. It has been determined that the same level of stress corrosion is reached at lower stress level and longer ageing time as if the material is exposed to higher stress or strain for shorter period of time. We proposed a superposition model which allows determination of the long time mechanical behavior of material on the base of the short time experiment.

Key words: Stress corrosion, ageing, mechanical properties

1 Uvod

Napetostna korozija v polimernih materialih je proces, ki se odvija zaradi istočasne prisotnosti nekega medija na površini izdelka in napetostnega stanja v izdelku. Ta proces se odraža kot lokalno usmerjanje molekularnih verig za kar obstaja naziv "craze"¹.

V primeru, da je napetostno stanje v materialu dovolj veliko, se bodo iz craze-ov razvile mikrorazpoke, ki lahko vodijo do porušitve izdelka. Čas, ki je potreben, da se pri procesu napetostne korozije pojavijo craze-i, je dolg od nekaj sekund do nekaj let, odvisno od nivoja napetosti v materialu in narave medija.

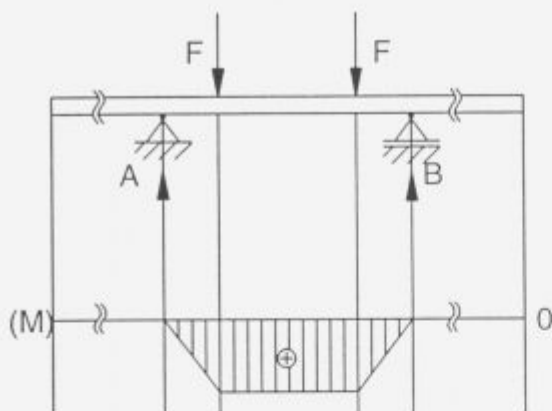
Namen raziskave je bila dolgoročna napoved stopnje degradacije materiala zaradi napetostne korozije, na osnovi opravljenih kratkotrajnih meritev spremembe mehanskih lastnosti z nateznim testom po standardu DIN 53 455. Merili smo razteznost na univerzalnem trgalnem stroju ZWICK 1474, krmiljenim z računalnikom HP 9000/217. Raziskavo smo opravili na modificiranem polistirenu DOKI PS 417, ki ga proizvaja INA OKI iz Zagreba. Ta material smo izbrali na osnovi priporočila tovarne GORENJE GA, ki ga uporablja za proizvodnjo

notranjosti hladilnih aparatov. Uporabili smo preizkušance standardne geometrije brez zaostalih napetosti izdelane s postopkom brizganja.

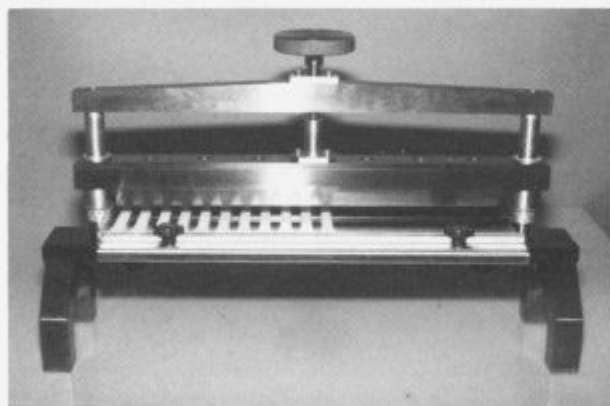
2 Postopek meritve in izbira medija

Za pojav napetostne korozije morata biti hkrati izpolnjena dva pogoja: prisotnost deformacijskega stanja v materialu in prisotnost nekega medija. Postopek meritve stopnje napetostne korozije je bil zato naslednji: v preizkušane smo vnesli površinsko deformacijsko stanje, ga nato po površini namazali z medijem in po 24 urah izmerili razteznost. Za vnos znanega deformacijskega stanja v preizkušane smo izdelali vpenjalno napravo, kjer smo uporabili princip vnašanja deformacijskega stanja povzet iz standarda ASTM G 3979 (slika 1, 2).

Pri izbiri medija, ki je drugi pogoj za pojav napetostne korozije, je tega, da medij kemijsko ne razkroja materiala, pomembno, da ob prisotnosti deformacijskega stanja povzroča čim intenzivnejši proces napetostne korozije. To je pomembno pri analizi časa delovanja medija na stopnjo napetostne korozije, saj dobimo s takim medijem rezultate v krajšem času. Prve raziskave smo opravili s štirimi mediji, ki se jih najpogosteje uporablja kot čistila: etanol,



Slika 1. Princip vnosa deformacijskega stanja v preizkušanece.
Figure 1. Schematic of the device for controlled straining of the specimens.



Slika 2. Fotografija naprave za vnos deformacijskega stanja v preizkušanece.

Figure 2. Photo of the device for controlled straining of the specimens.

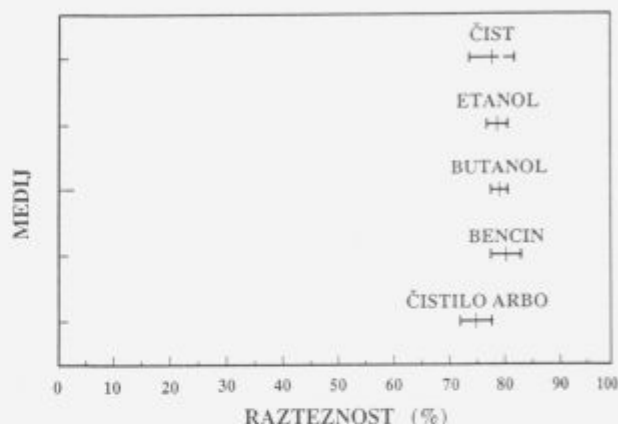
butanol, bencin in čistilo s komercialnim imenom ARBO.

Kemijski vpliv medija na material smo preverili tako, da smo nedeformirane preizkušance namazali z mediji in po 24 urah izmerili razteznost. Rezultati, prikazani na sliki 3 kažejo, da predlagani mediji ne razkrajajo materiala, saj so njihove lastnosti ostale enake znotraj območja natančnosti merjenja (odstopanje je manjše od napake pri meritvi). Poudariti moramo, da je bil v tem primeru preizkus izveden drugače, kot to predpisuje standard za analizo vpliva raznih medijev na mehanske lastnosti polimernih materialov. V skladu s standardom mora biti material ves čas v kontaktu z medijem.

V našem primeru pa smo na preizkušance z valjčkom nanesli sloj medija (čistila) in jih nato "starali" pri sobnih razmerah. Za ta pristop smo se odločili zato, ker smo želeli simulirati razmere, ki se pojavijo pri čiščenju notranjosti celic hladilnikov. Z ozirom na to, da je hlapljivost posameznih medijev (čistil) različna je bilo pričakovati, da bo sipanje rezultatov veliko. Rezultati prikazani v nadaljevanju to potrjujejo.

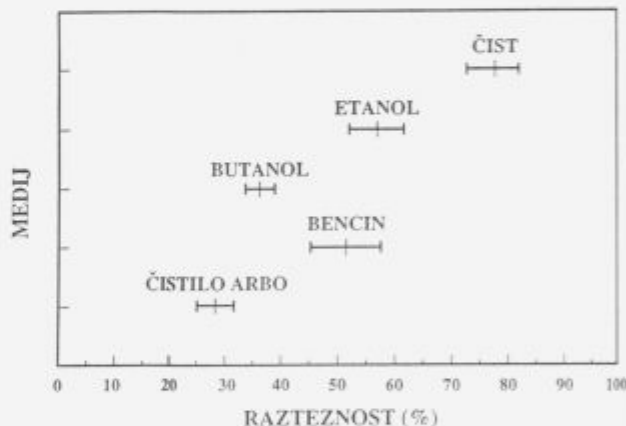
Vpliv medija na intenzivnost napetostne korozije smo ovrednotili tako, da smo v vse preizkušance vnesli enako

površinsko deformacijsko stanje $\epsilon_1 = 0.73\%$, jih nato po površini namazali s posameznimi mediji in po 24 urah izmerili razteznost. Rezultati, prikazani na sliki 4, kažejo, da je intenzivnost napetostne korozije odvisna od vrste medija. V našem primeru je bila intenzivnost največja v primeru čistila ARBO, zato smo raziskave nadaljevali s tem čistilom.



Slika 3. Vpliv čistil na mehanske lastnosti neobremenjenih preizkušancev.

Figure 3. Influence of the cleaning agents on mechanical properties of the stress-free specimens.



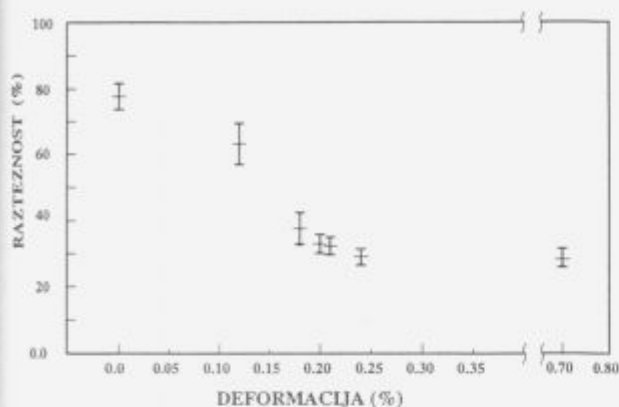
Slika 4. Vpliv čistil na mehanske lastnosti preizkušancev obremenjenih s površinskim deformacijskim stanjem $\epsilon_1 = 0.73\%$.

Figure 4. Influence of the cleaning agents on mechanical behavior of the specimens, deformed with surface strain $\epsilon_1 = 0.73\%$.

3 Rezultati raziskave

Raziskava poteka napetostne korozije in napovedi le te je bila razdeljena na dva dela. V prvem delu raziskave smo analizirali vpliv stopnje deformacijskega stanja na intenzivnost napetostne korozije, v drugem delu raziskave pa je bil naš cilj napoved poteka procesa napetostne korozije.

Pri analizi vpliva deformacijskega stanja na intenzivnost napetostne korozije smo preizkušance izpostavili šestim velikostim deformacijskega stanja, jih namazali s čistilom ARBO in jih pustili 24 ur ter nato opravili natezne preizkuse. Dobljeni rezultati so prikazani na sliki 5. V diagramu je prikazana odvisnost med razteznostjo



Slika 5. Prikaz odvisnosti razteznosti preizkušancev od velikosti vnešenega deformacijskega stanja.

Figure 5. Dependence of the specimens deformability on the magnitude of strain state during the ageing process.

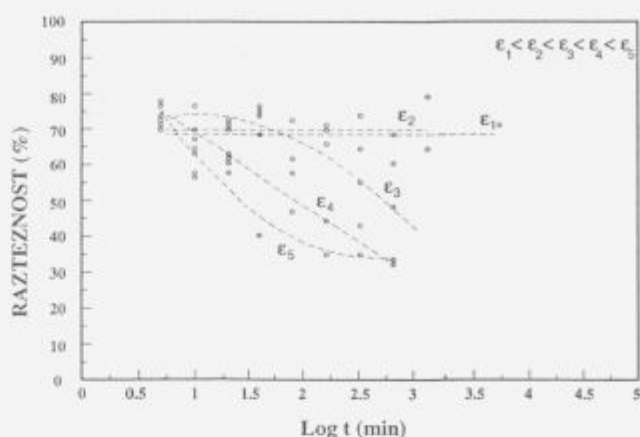
materiala, izmerjeno 24 ur po nanosu čistila in velikostjo vnešenega deformacijskega stanja. Ocenimo lahko, da razteznost približno eksponentno pada z rastjo deformacijskega stanja.

Da bi lahko napovedali potek procesa napetostne korozije in možnost pojava razpok, smo analizirali vpliv pretečenega časa po nanosu medija (časa "staranja") in velikosti deformacijskega oziroma napetostnega stanja na intenzivnost napetostne korozije. Posamezne serije preizkušancev smo, ob enako velikem deformacijskem stanju, izpostavili različnemu času "staranja" po nanosu izbranega medija in opravili natezne preizkuse.

Rezultati kažejo, da imata deformacijsko stanje in čas staranja po nanosu agresivnega medija podoben vpliv na intenzivnost napetostne korozije.

To pomeni, da lahko neko stopnjo napetostne korozije dosežemo z večjim deformacijskim stanjem in krajšim časom staranja, ali pa tudi z manjšim deformacijskim stanjem in daljšim časom staranja. Rezultati meritev so prikazani na sliki 6, kjer je podana odvisnost razteznosti od pretečenega časa po nanosu čistila in velikosti deformacijskega stanja. Trend odvisnosti razteznosti od časa je za posamezna deformacijska stanja ocenjen in vrisan "prostoročno".

Rezultate lahko razložimo s pomočjo mehanizma napetostne korozije, katerega sestavni del je difuzija medija v medmolekularni prostor materiala. Natezne napetosti in z njimi povezano deformacijsko stanje s pozitivnimi raztezki dodatno povečuje medmolekularni prostor v materialu in s tem omogoča lažje in hitrejšo prodiranje medija v material. Medij slabi medmolekularne vezi. Posledica slabitve medmolekularnih vezi je, ob prisotnosti napetostnega stanja, nastanek creze-ov. To se makroskopsko odraža v spremembi mehanskih lastnosti materiala, kot je na primer zmanjšanje razteznosti.



Slika 6. Prikaz odvisnosti razteznosti od časa staranja in velikosti vnešenega deformacijskega stanja.

Figure 6. Specimens deformability as function of ageing time and the strain state.

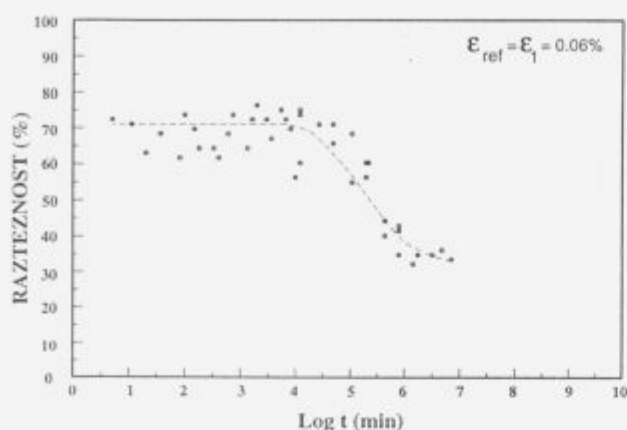
Odvisnosti, ki smo jih opisali kvalitativno, smo želeli opredeliti še kvantitativno. Poizkusili smo poiskati povezovalno med deformacijskim stanjem v materialu in časom delovanja agresivnega medija. Pri določitvi te odvisnosti smo se zgedovali po modelu superpozicijskega principa temperature in časa, ki popisuje odvisnost procesa lezenja od temperature in časa².

Lezenje in napetostna korozija sicer nista neposredno primerljiva pojava, vendar obstaja med obema neka analogija. Povišanje temperature povečuje medmolekularni prostor, kar se dogaja tudi v primeru povečanja deformacije oziroma napetostnega stanja³. Zaradi tega je pri višji temperaturi hitrost lezenja večja in podobno je pri večjem deformacijskem oziroma napetostnem stanju proces napetostne korozije intenzivnejši.

Na osnovi navedene analogije smo uporabili relacijo, podobno tisti, ki velja za popis lezenja v odvisnosti od temperature in časa. Podobno kot v primeru časovno-temperaturnega superpozicijskega principa smo tudi tukaj določili sumarno krivuljo tako, da smo posamezne krivulje prikazane na sliki 6 premikali glede na krivuljo izmerjeno pri deformacijskem stanju $\epsilon_1 = 0.06\%$ v desno, dokler se niso prekrile. Dobljeno sumarno krivuljo, prikazano na sliki 7, bi po naši napovedi dobili, če bi merili spremembo razteznosti pri površinskem deformacijskem stanju ϵ_1 po približno 19 letih. V diagramu na sliki 6 je to zadnja točka. Črtkana črta predstavlja sumarno krivuljo, ki je bila vrisana "prostoročno".

Predlagana metodologija omogoča grobo napoved poteka procesa napetostne korozije. Potrebo po dolgoročni napovedi poteka napetostne korozije narekuje zahtevana življenska doba izdelkov, ki je npr. za hladilno tehniko v Sloveniji 7 let, v ZDA pa celo 15 let.

Predlagani model je vgrajen v programski paket "POLI-



Slika 7. Sumarna krivulja odvisnosti razteznosti od časa pri deformacijskem stanju $\epsilon_1 = 0.06\%$.

Figure 7. Master curve representing specimens deformability as function of ageing time at strain state $\epsilon_1 = 0.06\%$.

MERI™, ki ga v tovarni Gorenje GA uporabljajo za kontrolo kvalitete izdelkov in parametrov tehnološkega procesa ⁴.

4 Sklep

Cilj raziskave je bil ugotoviti vlogo deformacijskega oziroma napetostnega stanja in čistila kot medija v procesu napetostne korozije z butadienom modificiranega polistirena. želeli smo določiti medsebojno odvisnost, s pomočjo katere bi bilo mogoče dolgoročno napovedovati intenziteto procesa napetostne korozije in možnost pojava mikro-raspok.

Rezultati raziskave so pokazali, da je intenziteta napetostne korozije približno eksponentialno odvisna od velikosti vnešenega deformacijskega stanja in časa staranja (i.e. eksponentialno odvisna od velikosti zaostalih napetosti). Na osnovi te ugotovitve je bil predlagan model superpozicije časa staranja in deformacijskega stanja. V skladu s tem modelom je bila generirana sumarna krivulja, ki podaja odvisnost razteznosti materiala od časa staranja in velikosti vnešenega deformacijskega stanja. Predlagani model omogoča grobonapoved poteka napetostne korozije v nekem daljšem časovnem obdobju, na osnovi enostavnih kratkotrajnih meritev nateznih lastnosti materiala. Model bo seveda treba preveriti z meritvami v daljšem časovnem obdobju - 10 in več let. Rezultati, do sedaj, dvoletnega testiranja v tovarni Gorenje GA potrjujejo pravilnost postavljenega modela.

5 Zahvala

V prispevku je predstavljen del rezultatov raziskovalne naloge, ki jo je financirala tovarna Gorenje GA. Avtorja se zahvaljujeta ga. Dragici Camloh dipl.ing. za pomoč in nasvete pri izvajanju naloge ter g. Marjanu Pohlu dipl.ing. za pomoč pri pripravi tega prispevka.

6 Literatura

- ¹ A.J. Kinloch, R.J. Young, Fracture Behaviour of Polymers, Elsevier, Appl. Sci. Publ. (1985)
- ² J.J. Aklonis, W.J. MacKnight, Introduction to Polymer Viscoelasticity, John Wiley and Sons, New York, 1983
- ³ H.R.J. Brown. Polym. Sci.. Polym. Phys. , 27, 1272-1281 (1989)
- ⁴ Z. Keber (Magistrska naloga), Vpliv fizikalnega staranja na napetostno korozijo polimerov, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana, 1993