



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

(Laurea triennale DM 509\99)

***INCOLLAGGIO TRA OTTURATORE E SEDE DI CHIUSURA DI UNA
VALVOLA DI REGOLAZIONE E POSSIBILE SOLUZIONE AL
FENOMENO CON TRATTAMENTI AL VETRO LIQUIDO***

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Alberto Turetta

Laureanda: SIMONA CAVALLARO

ANNO ACCADEMICO 2011 - 2012

INDICE

Introduzione	1
Capitolo 1	
L'incollaggio provocato dall'essudazione di una gomma a base NBR.	5
1.1 Valvola Sigma: applicazioni e principi di funzionamento.	5
1.2. L'incollaggio tra l'otturatore in gomma e sede di chiusura.	7
1.3. NBR e <i>compaund</i> delle gomme commerciali.	8
1.4. La causa dell'incollaggio: l'essudazione.	10
1.4.1. Prove FTIR su superfici invecchiate.	10
1.4.2. Cause, effetti e caratterizzazione dell'essudato.	13
Capitolo 2	
Vetro liquido e trattamento ai componenti.	17
2.1. Trattamenti ultrasottili al vetro liquido: proprietà e applicazioni.	17
2.2. Procedura eseguita per trattare con il vetro liquido l'otturatore e la sede di chiusura.	19
Capitolo 3	
Piano sperimentale e quantizzazione dell'incollaggio.	21
3.1. Piano sperimentale.	21
3.2 Metodo per la quantizzazione dell'incollaggio.	22
Capitolo 4	
Invecchiamento termico a 80°C per 30 giorni.	27
4.1. Campagna sperimentale a 80°C per 30 giorni.	27
4.1.1. Combinazione: nessun trattamento sia all'otturatore che alla sede di chiusura.	28
4.1.2 Combinazione: otturatore trattato e sede di chiusura non trattata.	31
4.1.3. Combinazione: otturatore non trattato e sede di chiusura trattata.	32
4.1.4. Combinazione: otturatore e sede trattati.	34

Capitolo 5	
Invecchiamento termico a 100° per 6, 12, 17, 24 giorni.	37
5.1. Campagna sperimentale a 100°C per 6, 12, 17, 24 giorni.	37
5.1.1 Primo evento di incollaggio	37
5.1.2. Approfondimenti al SEM per superfici critiche.	40
5.1.3. Secondo evento di incollaggio.	43
Capitolo 6	
Invecchiamento termico a 80°C per 7, 14, 21, 30 giorni	45
6.1. Campagna sperimentale a 80°C per 7, 14, 21, 30 giorni.	45
6.1.1. Primo evento d'incollaggio.	45
6.1.2. Secondo evento d'incollaggio	46
Capitolo 7	
Invecchiamento termico a 120°C per 3 e 6 giorni	49
7.1. Campagna sperimentale a 120° per 3 e 6 giorni.	49
7.1.1. Primo evento d'incollaggio.	49
7.1.2. Secondo evento d'incollaggio	50
Capitolo 8	
Obiettivi raggiunti.	53
8.1. Comportamento generale dell'incollaggio, massimi, trattamenti ottimali.	53
Conclusioni	57
Bibliografia	61

Introduzione

Il lavoro che seguirà è stato condotto in una realtà aziendale Padovana SIT La precisa che proprio ivi ha la sua sede, fondata nel 1953 dalla de 'Stefani fratelli Pierluigi e Giancarlo. L'azienda è presente in oltre 30 paesi con 1.400 dipendenti conta dieci stabilimenti produttivi situati in Italia, Paesi Bassi, Romania, Messico, Argentina e Cina e uffici commerciali in 22 paesi di tutta Europa, America, Asia, e Australia. La società inoltre detiene 110 brevetti internazionali. La SIT è leader mondiale di sistemi di sicurezza per apparecchiature a gas ad uso domestico e per elettrodomestici a grandi dimensioni. La vasta gamma di prodotti pensati e realizzati dalla società prevede: sistemi elettronici ed elettromeccanici di controllo, mixer per gas ed aria, controllori automatici di fiamma, ventilatori, pressostati. Questi trovano maggiore applicazione in caldaie, caminetti, asciugatrici e sistemi di cogenerazione. L'intera tesi però si interesserà ad un inconveniente riscontrato a una zona specifica della valvola sigma, che è una valvola di sicurezza e di regolazione solitamente collegata alla distribuzione del gas. La valvola sigma al suo interno è costituita in realtà di due elettrovalvole poste in serie, la prima svolge il compito di fare entrare il gas nella valvola, ciò avviene per mezzo di un otturatore in gomma e una sede di chiusura in lega di alluminio, la seconda elettrovalvola dosa con più misura il gas che sbocca nel bruciatore e che finalmente lascia la valvola. La zona soggetta ad indagine è il primo otturatore e sede di chiusura (l'otturatore costituito in gomma a base di NBR, mentre la sede di chiusura è costituita di una lega di alluminio) che il gas incontra nel suo transito in valvola.

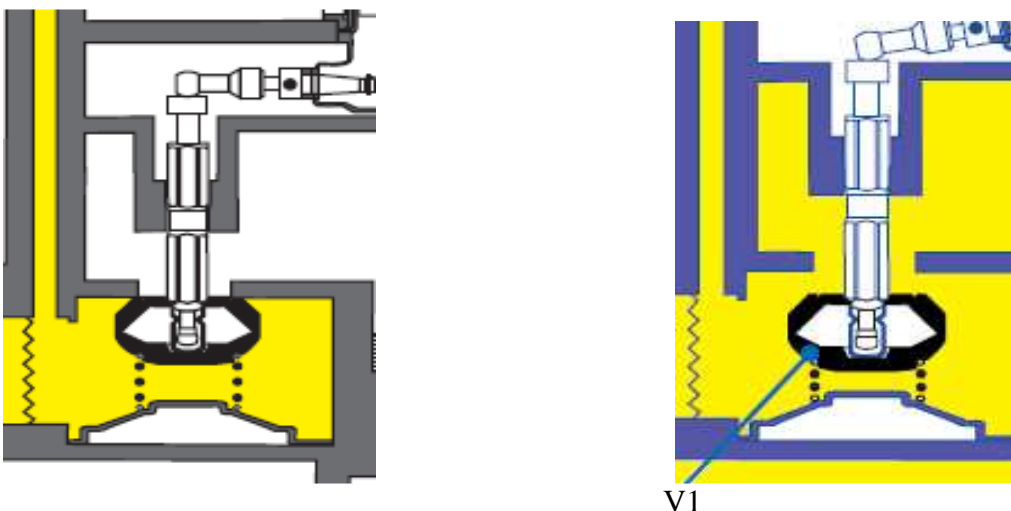


Fig.I Le figure riportano in successione l'ostruzione dell'otturatore dalla sua sede di chiusura. Queste immagini sono prelevate dal loro contesto all'interno della valvola SIGMA.

L'interesse per questi due componenti è nato nel momento in cui si è constatato che dopo un periodo di fermo della valvola, ciò può avvenire perché la valvola giace in magazzino o è stata

installata in un'apparecchiatura poco utilizzata, l'otturatore dimostra una certa difficoltà nell'aprirsi e distaccarsi dalla sua sede. Si assiste in realtà allo *sticking* tra la gomma dell'otturatore e sede di chiusura causato dall'essudazione della gomma stessa. Questa tesi si prefigge come primissimo obiettivo di giungere ad avere una idea del comportamento generale dell'incollaggio ma soprattutto si prefigge come scopo di individuare le condizioni tali per cui il fenomeno d'incollaggio risulti massimo o comunque apprezzabile. Ma non solo inoltre si cercherà proprio in queste condizioni massime di trovare un rimedio a questo inconveniente. Lo si anticipa qui la soluzione al fenomeno d'incollaggio proposta e sperimentata sarà un trattamento al vetro liquido condotta sulla sede di chiusura e/o sull'otturatore inoltre un altro obiettivo della tesi sarà quello di individuare quale componente sia meglio trattare la sede o l'otturatore o entrambi. La tesi è composta da otto capitoli. Il primo capitolo sarà incentrato su una valvola di regolazione e di sicurezza: la valvola Sigma, ne verrà spiegato il principio di funzionamento, le sue applicazioni ma soprattutto si parlerà dello *sticking* riscontrato tra uno dei suoi otturatori fatto in gomma a base NBR e la sua sede di chiusura. Per inquadrare la causa scatenante al problema dell'incollaggio, si parlerà prima di tutto delle peculiarità della gomma a base NBR e del *compound* tipico delle gomme commerciali. Alla fine del primo capitolo si parlerà dell'essudazione, della causa e rimedio ad esso e della sua caratterizzazione. Nel secondo capitolo si tratterà del vetro liquido (in questa occasione proposto come soluzione al problema dell'incollaggio). se ne parlerà in generale, ma anche si esalteranno le proprietà che la superficie una volta tratta con esso eredita e inoltre verranno riportate le più importanti applicazioni. Si descriverà inoltre il trattamento effettuato ai componenti in questione: otturatore e sede di chiusura. Il terzo capitolo riassume velocemente il piano sperimentale pensato per ricreare la situazione di stallo dell'otturatore alla sua sede di chiusura, ne viene fatto cenno qui per comprendere meglio la misurazione dell'incollaggio. Verranno brevemente elencate tutte le condizioni di invecchiamento termico che si intenderanno effettuare i cui parametri sono tempo di permanenza in forno e temperatura. In fine si proporrà un metodo per misurare l'incollaggio. Il quarto capitolo tratta dell'invecchiamento termico fatto nelle condizioni espresse dal titolo del capitolo stesso. Le condizioni d'invecchiamento saranno sottoposte a otturatore e sede entrambi non trattati e entrambi trattati, ma anche a valvole con solo l'otturatore trattato o con sola la sede tratta. Si è voluto sperimentare tutte le combinazioni perché lo scopo di questo capitolo è l'individuazione del trattamento più conveniente da effettuare cioè quello che dimostrerà incollaggio nullo. Nel quinto capitolo verrà affrontato uno degli invecchiamenti più interessanti in quanto durante esso si verificherà l'incollaggio massimo e l'individuazione dei parametri che hanno fatto sì che questa condizione particolare avvenisse. Si indagherà il comportamento del vetro liquido in questa occasione di massimo. Si approfondiranno le condizioni delle superfici trattate e non , con l'ausilio del microscopio a scansione (SEM). Nel sesto e settimo verranno trattati gli invecchiamenti termici a 80° e 120°C rispettivamente, si metterà in risalto soprattutto gli andamenti dell'incollaggio in funzione del tempo di permanenza in forno, la condizione e il valore di maggiore incollaggio per ciascuna di questa temperatura. Sempre per ciascuna di questa temperatura si indagherà il primo e secondo evento d'incollaggio. Si è ritenuto

utile raccogliere nell'ultimo capitolo i risultati più importanti raggiunti e analizzarli nel complesso, sottolineare gli obiettivi raggiunti: andamento generale dell'incollaggio per ogni temperatura sperimentata in funzione del tempo di permanenza in forno, i massimi incollaggi misurati e le condizioni che l'hanno consentito.

Capitolo 1

L'incollaggio provocato dall'essudazione di una gomma a base NBR.

Il primo capitolo sarà incentrato su una valvola di regolazione e di sicurezza: la valvola Sigma, ne verrà spiegato il principio di funzionamento, le sue applicazioni ma soprattutto si parlerà dello *sticking* riscontrato tra uno dei suoi otturatori fatto in gomma a base NBR e la sua sede di chiusura. Per inquadrare la causa scatenante al problema dell'incollaggio, si parlerà prima di tutto delle peculiarità della gomma a base NBR e del *compound* tipico delle gomme commerciali. In fine si parlerà dell'essudazione, della causa e rimedio ad esso e della sua caratterizzazione.

1.1. Valvola Sigma: applicazioni e principi di funzionamento.

La valvola SIGMA è una valvola di regolazione collegata alla distribuzione del gas essa ha l'importante compito di veicolare il gas, nelle giuste quantità, all'interno della camera di combustione perciò è anteposta al bruciatore. Le sue più usuali installazioni riguardano stufe, caminetti, scaldabagni e caldaie (per quest'ultima la SIT soddisfa un mercato pari al 50% in Europa). Principalmente la valvola SIGMA consta di un corpo in lega di alluminio che poi in base al suo impiego viene diversamente accessoriata. Per soddisfare le diverse applicazioni più sopra citate la SIT ha messo appunto diverse famiglie di valvole sigma: per media e alta potenza, un'altra importante differenziazione riguarda le valvole che prevedono l'uso del modulatore o le cosiddette tutto o niente. Le valvole munite di modulatore possono variare la loro potenza agendo direttamente sulla portata di combustibile in uscita dalla valvola, con l'ausilio di un regolatore di pressione, questo può essere richiesto per esempio se si vuole che la temperatura del fluido motore si mantenga costante (si pensi alla acqua sanitaria). Diversamente le valvole “ tutto o niente” non prevedono l'uso del modulatore permettono perciò delle oscillazioni di potenza (si pensi all'acqua per riscaldare gli ambienti) che per l'applicazione richiesta non è motivo di disturbo. Esiste inoltre una tipologia di valvole che lavorano in condizioni intermedie tra il tutto o niente e quelle a portata modulata, sono le valvole a modulazione alta bassa. Quest'ultime consentono il deflusso del combustibile nel combustore o a portata minima o portata massima ma non in campi intermedi tra questi. Le tre diverse modalità di alimentare un bruciatore si concretizzano sostanzialmente con la valvola 840 che è del tipo tutto o niente, 843 che è del tipo modulazione alto basso e infine come

capostipite della famiglia a modulazione continua si ha la 845 che inoltre è anche la valvola più venduta.

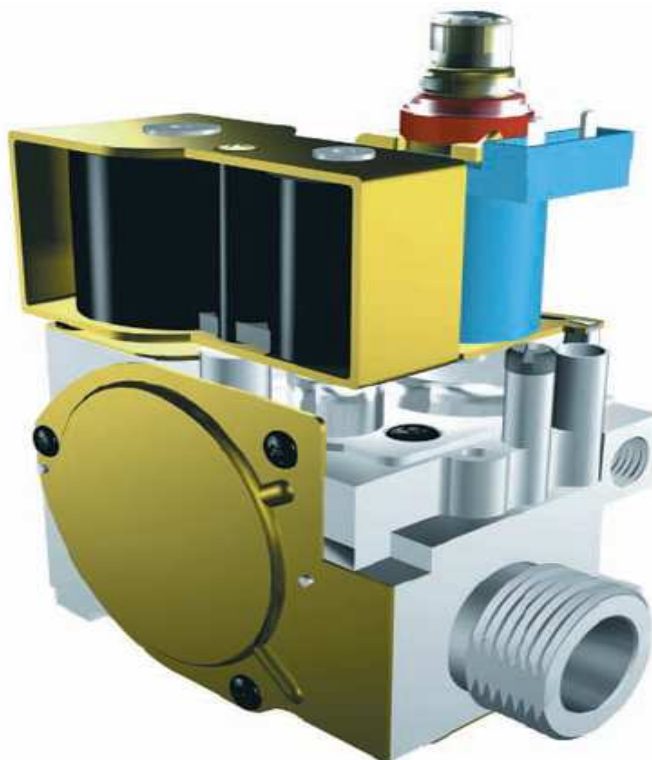


Figura 1.1. La valvola sigma in figura è solo una delle tante valvole prodotte ed è qui riportata a a titolo di esempio. Il componente in blu con il cappellino è il modulatore mentre le due parti in nero sono le due bobine dell'elettrovalvola.

Da quanto sopra detto si capisce quanto sia fondamentale che la valvola riesca a sopperire ad una corretta gestione del flusso del combustibile ciò sostanzialmente avviene tramite due otturatori non visibili in figura (a gestire le azioni degli otturatori della valvola e ad accendere e sorvegliare la fiamma nel bruciatore è la scheda elettrica). Un fattore che accumuna tutti i componenti di controllo per apparecchiature a gas è il fatto di avere due elettrovalvole di sicurezza collegate in serie che oltre a dover calibrare il flusso del combustibile nella camera di combustione devono garantire con sicurezza (ecco perché la scelta di due elettrovalvole) che non fluisca del gas in essa quando la fiamma è spenta, per questo esse sono pensate secondo le norme vigenti (devono garantire una vita utile di 500mila cicli). Il primo otturatore apre al gas la via di accesso alla valvola questo si ostruisce quando nella bobina dell'elettrovalvola fluisce corrente elettrica, il secondo otturatore attraverso un circuito di servo regolazione è l'otturatore che effettivamente garantisce le condizioni di lavoro desiderate in termini di portate e pressioni di uscita del gas, anche questa seconda è alimentata a corrente essendo anch'essa un elettrovalvola.

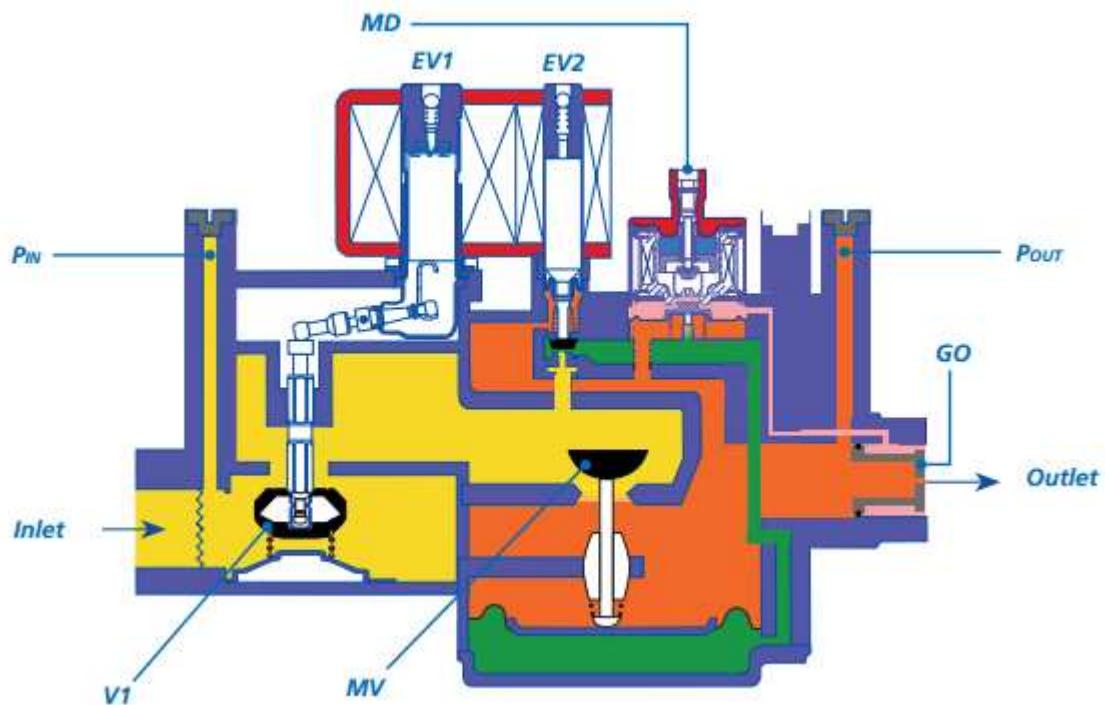


Figura 1.2. La figura mostra la sezione interna di una delle tante valvole sigma da questa è più facile .comprendere il percorso del gas.

L'intera tesi si concentrerà proprio su un inconveniente riscontrato su uno dei due otturatori più precisamente sull'otturatore uno (V1) e sulla sua sede di chiusura. La sede di chiusura è costituita di una lega di alluminio mentre l'otturatore è fatto di una gomma a base di (NBR). In seguito ci si riferirà all'otturatore V1 semplicemente con il termine otturatore.

1.2. L'incollaggio tra l'otturatore in gomma e sede di chiusura.

Si è constatato che quando la valvola è in un periodo di fermo può accadere che l'otturatore (a base di NBR) della valvola sigma si incolla alla sua sede di chiusura (fatta in materiale metallico) dimostrando così una certa inerzia all'apertura. Il periodo di fermo può essere dovuto ad un utilizzo discontinuo dell'apparecchiatura in cui è installata la valvola o perché questa è poco utilizzata o ancora perché permane in magazzino per un lungo periodo. Tutto ciò non ha implicazioni sulle condizioni di sicurezza della apparecchiatura che utilizza la valvola ma è sconsigliato a livello di confort. Infatti il caso peggiore che si può immaginare è che l'otturatore rimanga saldato completamente alla sua sede (difficile che succeda) in tal caso la valvola semplicemente non sopperisce alla sua funzione di portare il combustibile nel combustore, con la conseguenza che l'apparecchio non entra in funzione. La zona d'interesse al problema è costituita da un otturatore in gomma (a base di NBR) e dalla sede di chiusura dello stesso otturatore in materiale metallico è logico pensare che l'unico componente che può rigettare sostanze e quindi essere causa d'incollaggio è la gomma. Inoltre si esclude che a dare incollaggio siano i residui rilasciati dal gas

di alimentazione alla valvola in quanto le prove che verranno qui eseguite non prevedono che le valvole siano collegate alla distribuzione del gas. Oltre a ciò l'incollaggio si verifica dopo un periodo di fermo della valvola, non transita del gas in essa quando il fenomeno si verifica, tutto al più quando essa è installata in degli apparecchi i minimi residui del gas che sfuggono al filtro d'ingresso potrebbero accorparsi a residui già esistenti della gomma. Il fenomeno dell'incollaggio è quindi dovuto a dei residui espulsi dalla gomma dell'otturatore che vanno a saldare l'otturatore alla sua sede (il materiale espulso deve attecchire sia alla sede che alla gomma) dando origine al fenomeno di incollaggio o al più conosciuto effetto *sticking*. In tempi antecedenti la SIT si era già interessata a questo piccolo inconveniente senza però indagare in maniera approfondita. Durante questo precedente lavoro si è simulato lo stato di fermo della valvola attraverso dei meccanismi accelerativi: invecchiamento termico appunto (che verrà adottato anche durante questo elaborato), solo che durante questo lavoro non si è testato un'ampia gamma di possibilità in termini di permanenza in forno e temperatura e possibili combinazioni tra di essi ma un'unica situazione di 30 giorni in forno a 80°C. Durante questa prima indagine si è notato che il fenomeno dell'incollaggio è un evento poco ripetibile nel senso che una stessa famiglia di valvole dimostravano di avere valori molto dispersi da quasi nulli a valori importanti. Quest'ultimi valori hanno portato prima di tutto a cercare un rimedio che assicurasse che tutte le valvole prodotte non dessero incollaggio (un possibile rimedio è uno dei motivi di questa tesi). Ma secondariamente ci si è chiesti se quelli indagati fossero le condizioni che mettevano maggiormente in risalto il problema o se ve ne fossero degli altri. Poiché si è indagato poco su questo fenomeno questa tesi si prefigge di giungere ad avere una idea del comportamento generale dell'incollaggio ma soprattutto si prefigge come scopo di individuare le condizioni tali per cui il fenomeno d'incollaggio risulti massimo o comunque apprezzabile. Ma non solo inoltre si cercherà proprio in queste condizioni massime di trovare un rimedio a questo inconveniente. Lo si anticipa qui la soluzione al fenomeno di incollaggio sperimentata sarà un trattamento al vetro liquido. Quindi verranno testate diverse campagne sperimentali che non prevedono solo una diversa combinazione nella scelta del tempo di permanenza in forno e temperatura di lavoro ma anche un diverse combinazioni nella scelta di componenti trattati o non.

1.3. NBR e *compound* delle gomme commerciali.

A secondo del campo in cui ci troviamo possiamo sentire chiamare questa gomma in maniera differente: gomma acrilonitrile butadiene (in una campo prettamente chimico), Buna-N, o semplicemente nitrile nel campo dell'industria. L' acrilonitrile butadiene è un copolimero sintetizzato di acrilonitrile (ACN) e butadiene.

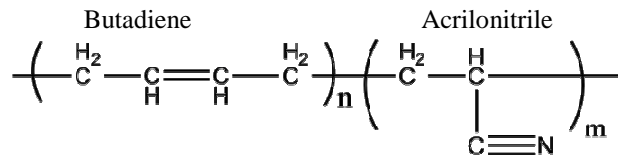


Figura 1.3. Formula di struttura del acrilonitrile butadiene

La caratteristica che ha fatto sì che questa gomma trovasse ampia applicazione è la sua alta resistenza agli idrocarburi alifatici come il propano, butano, benzina e oli e grassi minerali. Le sue qualità possono variare di molto a seconda della percentuale di ACN presente, tendenzialmente si osserva con alti contenuti di ACN:

- Migliore resistenza alla benzina e agli oli minerali
- Migliore elasticità
- Minore flessibilità alle basse temperature
- Minore permeabilità ai gas
- Peggioramento della deformazione per compressione.

Le gomme commerciali solitamente impiegate sono materiali complessi, infatti a secondo delle condizioni alle quali la gomma dovrà lavorare si mette a punto un *compound* tale da soddisfare le caratteristiche chimico fisiche richieste al materiale. Al polimero si aggiungono quindi : agenti vulcanizzanti attivatori e acceleratori, antiossidanti e antidegradanti, rinforzanti, plastificanti .

Agenti vulcanizzanti, attivatori e acceleratori.

La combinazione di agente vulcanizzante, acceleranti e attivatori è detto sistema vulcanizzante è responsabile della reticolazione del *compound*. Lo Zolfo è il principale agente vulcanizzante per quelle basi elastomeriche contenenti un numero sufficientemente elevato di doppi legami nella loro struttura. La vulcanizzazione per solo effetto dello zolfo necessiterebbe di alcune ore ma utilizzando l'intero sistema vulcanizzante la polimerizzazione può essere ridotta a pochi minuti. Attivatori sono tipicamente ossido di zinco e acido stearico. Gli acceleratori sono divisi in classi diverse differiscono a secondo del elastomero in questione, se si vuole un effetto ritardante o accelerante della polimerizzazione, se si vuole che esso stesso sia il fornitore di zolfo ecc. la quantità e specie di questo complesso vulcanizzante può influenzare notevolmente le proprietà strutturali e meccaniche del polimero e la resistenza alla invecchiamento termico in quanto incide sulla densità di reticolazione.

Gli antiossidanti e antidegradanti

Per incrementare la vita utile del manufatto finale si usano delle sostanze organiche aggiunte in piccola percentuale per ritardare il deterioramento dello stesso causato dagli agenti esterni. Essi lo

proteggono dagli effetti dell'ossigeno e dell'ozono, dal calore, dalla luce del sole e dall'umidità, nonché dalle radiazioni ad alta frequenza. Tra i più utilizzati vanno citati gli antiossidanti, che proteggono dall'ossidazione e dal calore e gli anti ozonanti, che ritardano l'apparizione di cricche sulla superficie del manufatto causate dall'ozono quando il manufatto viene esposto in tensione all'aria.

Rinforzanti

La maggior parte delle gomme vulcanizzate sono deboli per aumentare la loro resistenza meccanica (ad esempio resistenza alla trazione e resistenza all'abrasione) , rigidità e durezza del polimero prodotto vengono aggiunti i rinforzanti . Lo scopo di questa addizione può essere anche di carattere economico se si vuole abbassare il costo del prodotto finale . Si può giungere a diversi livelli di rinforzo a secondo che come rinforzo si scelgano particelle molto fini di carbonio, da circa 10 nm conferisce rinforzo elevata, o carbonati di calcio superiore, a 300 nm che danno invece basso rinforzo (l'uso di quest'ultimo composto riduce i costi). La forma, la superficie e la chimica della carica svolgono un ruolo importante per quanto concerne il rinforzo. Alcune cariche comuni sono, qui scritte in ordine decrescente di rinforzo, carbonio neri e silici, argille e poi carbonato di calcio (gesso).

Plastificanti.

I plastificanti vengono aggiunti al composto polimerico in modo che questo diminuisca la propria viscosità e divenga quindi più maneggevole durante le diverse fasi di processo mescolamento estrusione stampaggio. Vengono inoltre utilizzata per disperdere le cariche diminuire i costi e talvolta aumentare la flessibilità a basse temperature. Si posso elencare due classi diverse di plastificanti: i plastificanti chimici e quelli fisici. I primi riducono il peso molecolare delle catene polimeriche per via chimica appunto, attraverso delle reazioni ossidative. Si capisce come le quantità giochino un ruolo fondamentale un eccesso uso di plastificanti oltre a portare allo sgradevole fenomeno dell'essudazione potrebbe ridurre eccessivamente l'effetto dei vulcanizzanti. Plastificanti fisiche ammorbidiscono il composto riducendo l'attrito interno e l'aggrovigliamenti delle catene. Plastificanti comuni includono oli, acidi grassi, esteri, catrame di pino, polimeri liquidi, e colofonia.

1.4. La causa dell'incollaggio: l'essudazione.

1.4.1. Prove FTIR su superfici invecchiate.

Dopo aver sottolineato la complessità di una gomma commerciale, ritorniamo al problema dell'incollaggio, si capisce quanto sia difficile individuare la specie espulsa dalla gomma che da origine al fenomeno essendo la gomma una miscela complessa costituita da molteplici sostanze.

L'individuazione dell'espulso dalla gomma che è causa dell'incollaggio esula da questa tesi. Come si può facilmente osservare facendo un'analisi FTIR alla superficie esterna dell'otturatore (V1), che appunto è fatta in materiale gommoso, il materiale è costituito da una complessa miscela. Ciascun componente presente in essa, in figura corrisponde a un particolare picco identificato univocamente dalla lunghezza d'onda (in ascissa).

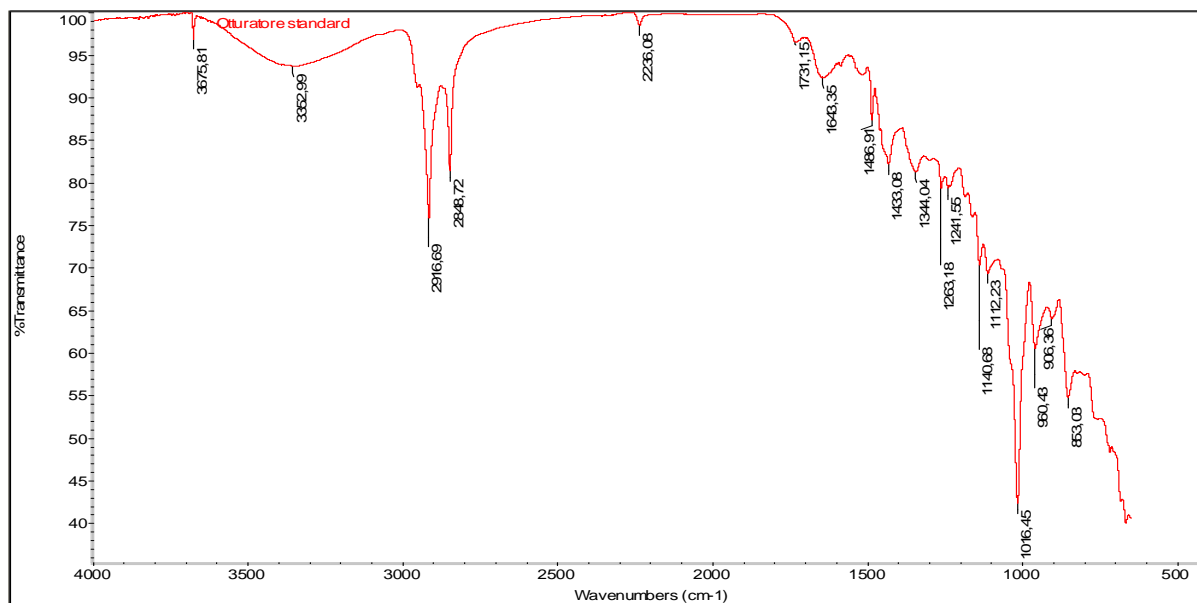


Figura 1.4. Analisi FTIR condotta sulla superficie in gomma dell'otturatore (V1). In ordinata troviamo la trasmittanza in ascissa la lunghezza d'onda.

In letteratura sono disponibili diversi metodi per individuare i componenti del compound espulsi dalla superficie di una gomma commerciale, questo argomento non è argomento di tesi ma per completezza ne viene brevemente fatto cenno in questo paragrafo e ripreso in maniera più approfondita nel prossimo. Un recente studio fatto in Scozia, alla *Royal Institute of Technology*, si è interessato alla migrazione e conseguente emissione dei plastificanti in superficie, di un materiale in gomma a base NBR. La tecnica utilizzata, per seguire i cambiamenti che il materiale subiva, è stata tagliare in piccoli pezzi il materiale, pesarli, in fine sigillarli all'interno di una fiala. I campioncini così preparati sono stati sottoposti ad due invecchiamenti termici differenti, il primo a più bassa temperatura di 60°C e il secondo a più alta temperatura di 80°C. Per entrambe le temperature di forno il tempo di permanenza in esso è stato fatto variare da 0 a 248 giorni. Dopo l'invecchiamento l'aria nelle fiale è stata prelevata e analizzata con un gascromatografo accoppiato a uno spettrometro di massa per individuare le sostanze più volatili del *compound*. Mentre per seguire i cambiamenti di composizione sulla superficie dei campioncini questi sono stati analizzati con un FTIR. Questo studio ha messo in luce come i componenti più soliti a migrare verso la superficie fossero quelli a più basso peso molecolare. Per la più bassa temperatura sperimentata (60°C) gli espulsi erano già presenti, ma a basse concentrazioni, i componenti aumentavano di numero e di concentrazione al crescere della temperatura e al crescere del tempo di invecchiamento. Per

completezza e senza troppe pretese si sono voluti sottoporre ad esame FTIR due tra gli otturatori che maggiormente hanno dato incollaggio, l'otturatore numero 24 e l'otturatore numero 30. L'otturatore numero 24 è stato sottoposto ad invecchiamento termico a 100°C per 12 giorni e ha dato un' incollaggio pari a 126 (gf). Mentre l'otturatore 30 anche'esso sottoposto ad un invecchiamento di 100°C ha soggiornato in forno per un diverso tempo pari a 6 giorni e ha dato un' incollaggio pari a 155(gf). Logicamente come termine di riferimento è stato sottoposto ad analisi FTIR anche un otturatore che non ha subito invecchiamento. Ma nonostante il fenomeno d'essudazione ci sia stato, visto le misure d'incollaggio ottenute, dalle analisi FTIR non si è potuto dedurre quale componente sia migrato in superficie. Si è potuto soltanto osservare che complessivamente nonostante l'invecchiamento termico subito non vi era nessuna differenza tra i due otturatori che avevano subito l'invecchiamento termico e quello che invece non l'aveva subito. Tutto ciò è meglio spiegato dallo spettrogramma ottenuto e di seguito riportato.

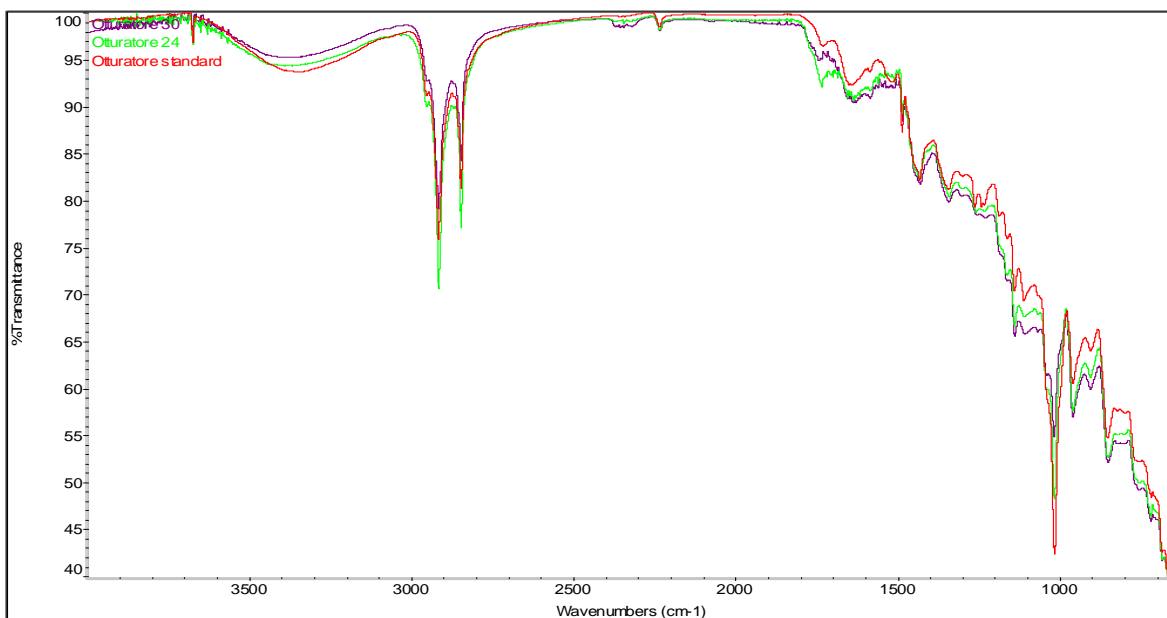


Figura 1.5. Confronto tra tre diversi spettri ottenuti analizzando una superficie non invecchiata (linea rossa) e due superfici invecchiate a 100°C ma a tempi diversi di permanenza in forno di 6 e 12 giorni (linea viola e verde rispettivamente)

Come si può notare gli andamenti quasi si sovrappongono non ci sono differenze sostanziali. Si la figura 1.4 che la figura 1.5 sono stati ottenuti con il modello di FTIR NICOLET 5700 esso lavora in riflettanza attenuata.

1.4.2. Cause, effetti e caratterizzazione dell'essudato.

Il termine essudazione lo si trova spesso in letteratura nella sezione in cui vengono trattati i componenti tipici che partecipano al *compound* di una gomma commerciale. Il termine essudazione sta indicare il fenomeno di migrazione in superficie di alcuni componenti facenti parte della gomma. L'essudazione è un fenomeno che si può verificare per diverse cause, quando durante la formulazione della gomma non si rispetta il giusto equilibrio tra le quantità dei componenti dei *compound* e quindi viene oltrepassato il limite di solubilità. Quando uno o più componenti non sono compatibili con la gomma stessa o con altri ingredienti. Inoltre non è detto che l'essudazione sia un problema legato a fattori intrinsechi alla gomma infatti è possibile che fattori esterni abbiano modificato il suo stato, soltanto conoscendo la natura dell'essudato si può stabilire se il fenomeno è dovuto a fattori interni o esterni alla gomma. A seconda dall'entità del fenomeno gli effetti possono essere poco gravi e limitarsi quindi solo a fattori puramente estetici o arrivare a compromettere le proprietà fisiche e meccaniche del pezzo (in casi molto estremi). Altre volte ancora questo fenomeno può essere un elemento fastidioso come nel nostro caso in quanto fa sì che l'otturatore in gomma di una valvola dimostri una certa inerzia alla sua apertura (*sticking*). Qui di seguito verranno riportati alcuni esempi di essudazioni, la loro causa e le relative conseguenze e le precauzioni che si possono prendere per evitarlo. Come già sopra detto l'agente di vulcanizzazione più usato è lo zolfo, più precisamente due forme diverse di zolfo vengono utilizzati nella vulcanizzazione: la versione solubile (cristalli romboidali di anelli S8) e quella insolubili (amorfo, zolfo polimerico). Talvolta, in composti che devono contenere livelli elevati di zolfo, è usato anche lo zolfo insolubile per prevenire la migrazione dello zolfo in superficie (*blooming*) e la sua conseguente cristallizzazione. La fioritura in superficie dello zolfo può verificarsi quando vengono utilizzati grandi quantità di zolfo solubile durante il processo di miscelazione, che avvenendo ad alte temperature fa sì la solubilità di S8 sia molto elevata e quindi grandi quantità di esso si sciolgano nella gomma. Ma al seguente processo di raffreddamento la solubilità diminuisce, quando il limite di solubilità viene raggiunto lo zolfo in eccesso emerge in superficie.

Solubility in NR, SBR, BR or EPDM Compounds.		Max. PHR
Sulfur	-----	1.5
MBT	-----	3.0
MBTS	-----	3.0
TMTD	-----	0.5
TMTM	-----	0.7
CBS	-----	2.5
TBBS	-----	2.5
ZDEC	-----	0.8
ZDBC	-----	2.0
PVI/CTP	-----	0.5
Stearic Acid	-----	2.0
 Solubility in NBR		
TMTD	-----	2.0 – 3.0
TMTM	-----	2.0 – 3.0

Tabella 1.1. La solubilità dei componenti sulla destra nelle varie gomme sono riferiti alla temperatura ambiente.

L'essudazione dello zolfo riduce la capacità di attecchimento della gomma, una proprietà necessaria se strati di gomma devono essere sovrapposti per creare una struttura composita, come un pneumatico. Lo zolfo insolubile non emerge in superficie perché si disperde nella gomma come particelle discrete, che non possono facilmente diffondersi attraverso la gomma. Tuttavia, sopra 1200°C, lo zolfo insolubile si trasforma in zolfo solubile. Perciò si deve lavorare a temperature di miscelazione al di sotto dei 1200°C per sfruttare le capacità dello zolfo insolubile. Al fine di ottimizzare le condizioni tecniche di produzione di pneumatici si è pensato di utilizzare gli isotopi dello zolfo-35 per studiare la dispersione e l'essudazione dello zolfo in superficie. Un'altra causa che porta all'essudazione può essere la non compatibilità tra i composti del *compound*. La natura polare della gomma nitrile impone che i plastificanti che devono essere utilizzati con questo elastomero debbano essere polari. Inoltre maggiore è il livello ACN della gomma nitrile, meno compatibile è il plastificante, quindi solo piccole quantità possono essere incorporati per non riscontrare il fenomeno dell'essudazione nella gomma a base di NBR. In genere si combinano due o tre tipi di plastificanti di estere in un composto NBR per garantire la compatibilità oppure se vi è un alto contenuto di ACN si utilizzano più plastificanti polari. Altre volte la migrazione in superficie di alcuni componenti del *compound* è voluta come nel caso dei particolari antiossidanti e antozonanti che si portandosi in superficie formano una barriera protettiva agli attacchi dei degradanti. La decisione preliminare da prendere quando si affronta la caratterizzazione dell'essudato è se analizzare l'essudato in situ oppure rimuoverlo dalla superficie della gomma e così identificarlo. Per una prima osservazione può essere utile l'uso di un microscopio per esaminare la superficie, ma due tecniche strumentali che non possono assolutamente mancare sono una spettroscopia ad infrarossi a riflettanza multipla e una microscopia a scansione (con analisi elementare). MIR invece di attraversare il campione con il suo fascio infrarosso rimbalza sulla superficie come una pietra piatta

su uno stagno, ad ogni rimbalzo esso penetra un po' nella superficie del campione. Qualora si dovesse ottenere uno spettro di superficie che varia dai 2 ai 10 m fatto da un campione che presenta essudazione vale a dire che la gran parte dello spettro sarà causato dal fenomeno in questione.

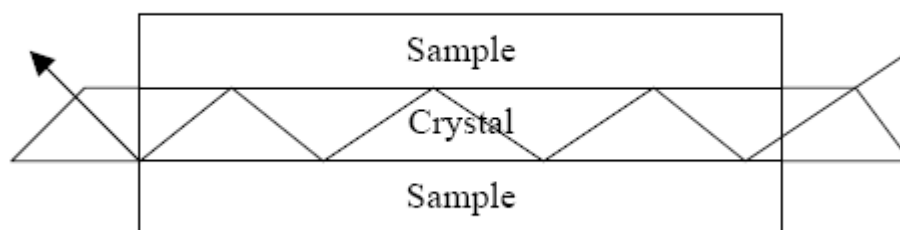


Figura 1.6. *Principio di funzionamento del Multiple Internal Reflectance Infrared Spectroscopy (MIR)-*

Anche se questo è vero in linea di principio, i requisiti che un campione deve avere è che deve essere un pezzo piatto di misura 2" x 2" in (nella zona d' essudazione del campione), inoltre non deve essere presente del nerofumo sulla zona d'interesse in quanto questo assorbendo tutta la radiazione infrarossa riduce sensibilmente l'utilizzo dello strumento. Molteplici espulsi possono essere identificati con questo strumento. Se si ha il sospetto che l'espulso sia una carica nera o altro, ma lo spettro ottenuto non ha dato nessuna informazione è spesso utile rimuovere il prodotto dalla piastra dello strumento MIR e controllare la superficie della piastra stessa per verificare se vi è stato un eventuale riversamento su di essa. Un esame spettroscopico della piastra rivestita del residuo potrebbe fornire uno spettro libero dal fondo della gomma e questo fa sì che l'essudato sia più facilmente riconoscibile. Ciò è particolarmente vero per oli di silicone, stearato di zinco e altri materiali appiccicosi. Le immagini fornite dal microscopi elettronico a scansione danno un'idea generale della condizione della superficie del materiale. Sempre con l'appoggio del microscopio si effettua un'analisi elementare, sempre di superficie, che rivela gli espulsi presenti in forma elementare. Al di là delle tecniche strumentali appena esposte (che si fanno in situ), se si sospetta che l'espulso sia lo zolfo si può subito condurre un test sempre in situ molto semplice, in genere questo elemento emerge in superficie se messo in quantità alte e quindi oltre i limiti di solubilità. La prova consiste nel porre una goccia di disolfuro di carbonio sul sospetto zolfo e lasciarlo evaporare via. Se si tratta effettivamente di zolfo questo si scioglie e ricristallizza lasciando un anello nettamente definito del cristallo, al bordo della goccia, con una regione centrale completamente chiara. Se non si tratta di zolfo la superficie dopo l'aggiunta di disolfuro di carbonio non dimostra nessun cambiamento. Quando è necessario rimuovere l'essudato dalla superficie della gomma per ulteriori esami, vi è un'decisione di fondo da prendere se effettuare l'estrazione a secco o a umido, e se si decide per quest'ultimo quale solvente utilizzare. Una "pulitura a secco" ha il vantaggio di non venire a contatto con degli agenti chimici, in molte occasioni è possibile raschiare e rimuovere la superficie, interessata all'essudazione, con una lama di rasoio pulito. L'espulso è quindi disponibile per essere sottoposto alle analisi delle tecniche standard, come la spettroscopia infrarossa, liquido e

cromatografia su strato sottile. La grande difficoltà quando si utilizza un solvente chimico è essere certi che non vi è effettivamente alcuna penetrazione di esso nella superficie di gomma e che non interferisca con essa. I solventi più utilizzati di fronte al problema in questione è l'acetone e metanolo che si sono dimostrati capaci a raccogliere quelli che sono i tipici espulsi oltre a ciò non recano sensibili rigonfiamenti alle gomme. Una zona di controllo che non mostra una fioritura devono sempre essere trattati e solo grosse differenze tra i due considerati significativi. Una riduzione della temperatura della gomma e del solvente contribuisce notevolmente a ridurre la diffusione con il risultato che si ottiene un espulso pulito e non contaminato da parti di gomma. Una riduzione da +20 a -70 °C può ridurre la penetrazione del solvente di diversi ordini di grandezza. Una particolare applicazione di questa tecnica è una miscela di acetone e di 2-propanolo che rende solubile il normalmente insolubile espulso basico sterrato / palmitato di zinco, ciò si ottiene immergendo il tutto per fino a 93 ore a -26 C.

Capitolo 2

Vetro liquido e trattamento ai componenti .

Nel capitolo che seguirà si tratterà del vetro liquido (in questa occasione proposto come soluzione al problema dell'incollaggio). se ne parlerà in generale, ma anche si esalteranno le proprietà che la superficie una volta tratta con esso eredita e inoltre verranno riportate le più importanti applicazioni. Si descriverà inoltre il trattamento effettuato ai componenti in questione: otturatore e sede di chiusura..

2.1. Trattamenti ultrasottili al vetro liquido: proprietà e applicazioni.

Come possibile soluzione al fenomeno dell'incollaggio si è pensato di effettuare dei di trattamenti all'otturatore e/o sede con del vetro liquido, tra tutte le possibili combinazioni (in termini di componenti trattati) che si possono attuare si è cercata quella che per niente o meno manifestasse il fenomeno dell'incollaggio, ma non solo si auspica inoltre che la migliore combinazione trovata sia facilmente riproducibile su scala industriale. Il vetro liquido si presenta in una forma molto simile all'acqua, per aspetto e peso specifico, una volta applicato invece forma un nanofilm di silicio atossico e completamente biocompatibile, invisibile all'occhio ed al tatto poiché ha uno spessore di 100 nm. La Nanopol vanta molte qualità che la superficie erediterebbe una volta trattata con del vetro liquido, alcune di queste sono strettamente legate al reticolo molto fitto del biossido di silicio (SiO₂) che si viene a creare una volta applicato e fatto reticolare. Per le diverse superfici esistenti, in legno, plastica, materiale metallico, la Nanopool ha ideato una tecnologia specifica. La superfici trattate, secondo le analisi condotte dalla Nanopool ma anche da altri centri di ricerca, dimostra di avere in generale:

- Resistenza all'abrasione e alla corrosione.
- Tenacia ad acidi e alcali da 0,5 a 12,5 pH.
- Resistenza al gelo ed al calore estremo, con temperature da -150°C a +450°C.
- Polarità cationica ovvero dotata di carica elettrica positiva ,per cui inibisce la riproduzione batterica, migliorandone l'igiene.
- Idrofobicità e oleofobicità.
- Repellenza allo sporco e agli agenti inquinanti, facilitandone la pulizia.
- Flessibilità.

Tra le proprietà interessanti quelle che più merita attenzione per la nostra applicazione è sicuramente la capacità di respingere lo sporco e la non traspirazione che dimostra per le molecole ingombranti (il cui motivo verrà spiegato meglio in seguito). Infatti, il reticolo molecolare formato dal vetro liquido è abbastanza fitto da impedire il passaggio di qualunque molecola di liquido o sporco, ma abbastanza largo da permettere la traspirazione di acqua, aria o vapore.

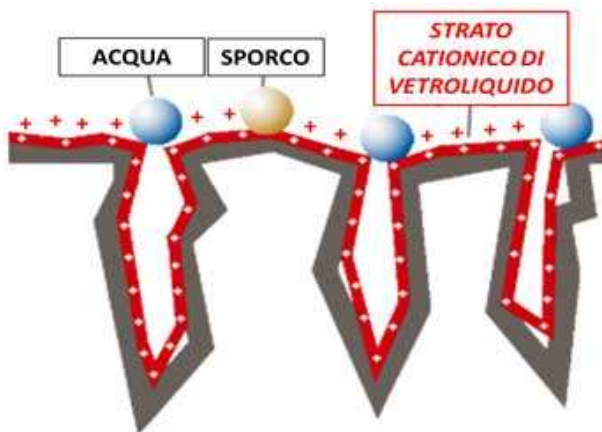


Figura 2.1. Schema della struttura del nanofilm di Vetroliquido Nanopool®



Figura 2.2 Repellenza allo sporco dimostrata da una superficie trattata al Vetroliquido Nanopool®

La Nanopool dal 2001, azienda a conduzione familiare, operante a livello mondiale è entrata a far parte nel gruppo di imprese che si occupano di nanotecnologia nel settore dei trattamenti per superfici. Gli specialisti di Nanopool sono riusciti a sviluppare un trattamento per superfici che si presta perfettamente a quasi tutti i campi di applicazione come il settore sanitario, il settore dei tessili tecnici, aziende alimentari, scuole, asili, edifici pubblici, strutture sociali. La Nanopool è leader tecnologico a livello mondiale nel campo degli strati ultrasottili utilizzati per migliorare la funzionalità delle superfici. La divisione per la ricerca ha concepito un metodo per ricavare vetro liquido dalla sabbia quarzosa in una soluzione specifica. Il metodo di produzione brevettato nonché il processo di lavorazione dello strato estremamente sottile permettono per esempio di utilizzarlo anche sulle piante. Questa tecnologia è stata concepita specificamente per soddisfare i requisiti imposti per le superfici di ospedali e strutture mediche al fine di ridurre i batteri MRSA associati agli ambienti ospedalieri. In uno studio realizzato dal servizio nazionale britannico è stata testata l'azione dei prodotti e confermata l'efficacia antibatterica durante le normali attività ospedaliere. Sulle superfici di comodini, pavimenti o letti questo trattamento riduce notevolmente il rischio di infezioni batteriche. In un campo coltivato ad Antalya in Turchia semi e germogli sono stati trattati con uno strato speciale Nanopool a base di silice questo sistema mostra che è possibile aumentare la resa fino al 50 % riducendo notevolmente le perdite di raccolto senza utilizzare sostanze dannose per l'ambiente. In India dei ricercatori hanno posizionato due blocchi di legno in un termitaio dopo due mesi il blocco rivestito con del vetro liquido era intatto mentre l'altro blocco non trattato mostrava una perdita pari al 60% del volume originario. Inoltre il legno trattato non presentava parti

marcia ne segni di decomposizione sotto il rivestimento protettivo di vetro o fenomeno di corrosione interni. Oggi i trattamenti Nanopool sui tappi di sughero consentono di salvaguardare il sapore del vino in questo modo il prodotto chimico che genera il tanto temuto sapore di tappo non può più rovinare vini di qualità eccellente. La linea brevettata dei prodotti Nanopool si basa sulle ultime conoscenze scientifiche acquisite dalla ricerca nanotecnologica, l'azione dei prodotti ecocompatibili e atossici per gli ambiente è stata testata e certificata da laboratori di ricerca accreditati. Grazie alla tecnologia del vetro liquido sviluppata dall'azienda Nanopool ha acquisito fama e riconoscimenti a livello mondiale in oltre 150 paesi. I prodotti dell'azienda sono stati più volte assegnati premi per l'ambiente riconosciuti al livello internazionale.

2.2. Procedura eseguita per trattare con il vetro liquido l'otturatore e la sede di chiusura.

La procedura del trattamento dei componenti, sede in lega di alluminio e otturatore in gomma, con il vetro liquido che seguirà è stato indicato dalla Nanopool fornitrice del vetro liquido dell'azienda. I componenti utilizzati sono stati ben puliti con del diluente per togliere residui vari e i più temuti residui grassi ottimizzando così il legame tra superficie del componente che si intende trattare e vetro liquido. Gli otturatori sono stati lavati in un bagno di diluente, fatti asciugare e in seguito immersi e agitati nel vetro liquido. La sede metallica, dove va a chiudersi l'otturatore, è stata pulita con un panno intriso di diluente fatto asciugare e ulteriormente pulito dal getto d'aria di un compressore, in fine con l'ausilio di una siringa sterile su di esso è stato applicato del vetro liquido. Le zone interessate al trattamento sono meglio evidenziate dalle figure che seguono.

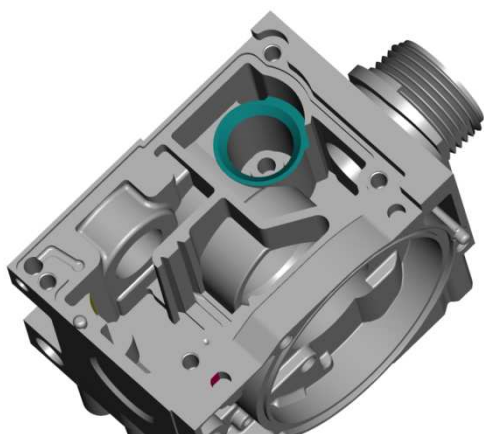


Figura 2.3.

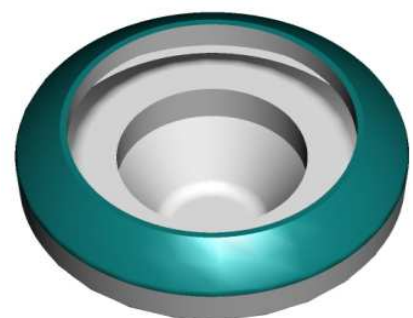


Figura 2.4.

Le figure rappresentano le zone interessate al trattamento con del vetro liquido. la fig. 2.3 rappresenta quella della sede di chiusura mentre la fig. 2.4 rappresenta quella dell'otturatore.

Dalla procedura del trattamento appena descritto per sede metallica e otturatore si evince come l'attuazione su scala industriale in termini di semplicità di gestione favorisca più quest'ultimo. I

componenti trattati non sono stati subito assemblati ma sono stati lasciati per 24 ore a riposo questo non affinché l'asciugatura si completasse (che avviene in pochi minuti) ma affinché si stabilizzasse completamente il reticolo cristallino. Si è già detto che il trattamento al vetro liquido lo si propone in questa tesi come tentativo di soluzione all'incollaggio. Si capisce inoltre che esistono tre combinazioni che possono essere sperimentate con i componenti trattati. Tuttavia essendo l'incollaggio un fenomeno provocato dai residui espulsi dalla gomma e capaci di saldare l'otturatore alla propria sede ci si aspetta che la combinazione più conveniente sia la combinazione otturatore non trattato e sede trattata o viceversa, mentre quella con entrambi i componenti trattati appare un precauzione ridondante. Infatti ci si aspetta che i residui una volta espulsi, nella combinazione sede trattata e otturatore non trattato, verranno a contatto con una superficie sporco repellente che quindi non attecchiranno alla sede e non potranno quindi fungere da collagene tra otturatore e sede. Un'altra soluzione equivalente potrebbe essere otturatore trattato e sede non trattata ma questo solo nel caso in cui il vetro liquido riesce a contenere il materiale espulso dalla gomma dell'otturatore, senza dare inoltre segni di cedimento, in tal modo il problema non sussisterebbe perché non si avrà la causa scatenante del problema: i residui espulsi.

Capitolo 3

Piano sperimentale e quantizzazione dell'incollaggio.

Questo capitolo riassume velocemente il piano sperimentale pensato per ricreare la situazione di stallo dell'otturatore alla sua sede di chiusura, ne viene fatto cenno qui per comprendere meglio la misurazione dell'incollaggio. Verranno brevemente elencate tutte le condizioni di invecchiamento termico che si intenderanno effettuare i cui parametri sono tempo di permanenza in forno e temperatura. In fine si proporrà un metodo per misurare l'incollaggio.

3.1. Piano sperimentale.

Si è già detto come l'incollaggio si manifesti dopo un periodo di fermo della valvola, per simulare in tempi contenuti la situazione di stallo prolungato si è pensato di sottoporre le valvole ad un invecchiamento termico. L'invecchiamento viene eseguito in dei forni e lo si può effettuare a differenti combinazioni di temperatura e tempo di invecchiamento. Subito di seguito verrà esposto il piano sperimentale la cui progettazione ha preceduto l'effettuazione vera e propria (argomento del prossimo capitolo). Il problema dell'incollaggio è un fenomeno poco studiato perciò si è pensato di sperimentare differenti vie, cercando quelle più significative per analizzare il fenomeno. Si è pensato di adottare diverse soluzioni: un'idea è stata quella di lasciare le valvole meno tempo in forno ma a più alte temperature, un'altra è stata quella di prelevare i componenti in tempi differenti infornati alla stessa temperatura..ecc. Si sono condotte sostanzialmente quattro campagne sperimentali:

- Nella prima si sono lasciate le valvole ad invecchiare per 30 giorni a 80°C.
- Nella seconda si sono poste le valvole a 100°C e sono stati fatti dei prelievi delle valvole dal forno in tempi differenti : 6, 12, 17, 24 giorni.
- Nella terza si sono posti le valvole a 120°C e si sono lasciati per tempi differenti ma minori rispetto a quelli sopra citati.
- Nella quarta si è sempre lavorato ad 80°C ma si è lasciato le valvole ad invecchiare in forno per tempi differenti: 7, 14, 21, 30 giorni.

queste campagne non si sono eseguite in ordine cronologico così come scritte ma in tempi incrociati ci si riferirà a loro in termini di prima, seconda, terza, quarta solo per semplificare la trattazione.

Dalle ultime tre campagne ci si aspetta di ricavare le condizioni tali che massimizzano l'incollaggio e il valore massimo stesso. Mentre dalla prima avendo lavorato soprattutto con componenti trattati ci si aspetta di conoscere quale componente sia meglio trattare affinché non si verifichi l'incollaggio.

3.2 Metodo per la quantizzazione dell'incollaggio.

Dopo aver programmato un piano sperimentale si sono assemblati i pezzi d'interesse e numerate le valvole. Però per le valvole che era previsto l'impiego di componenti trattati si è adottato l'accortezza di attendere il tempo di reticolazione necessario al vetro liquido per stabilizzarsi. Si sono assemblati i soli pezzi di interesse della zona responsabile all'apertura e chiusura dell'otturatore V1 cioè quella parte della valvola responsabile alla via di accesso del gas nella valvola stessa. Si è preso il corpo in lega di alluminio si è fatto calare l'otturatore nella sua sede di chiusura si è appoggiato la molla sull'otturatore e la membrana di tenuta sul corpo metallico, in fine si è chiuso il tutto con un tappo in alluminio e delle viti. A garantire la chiusura e la corretta apertura dell'otturatore è la molla che imprime su di esso una certa forza appoggiandosi al coperchio essa è responsabile alla tenuta del V1.

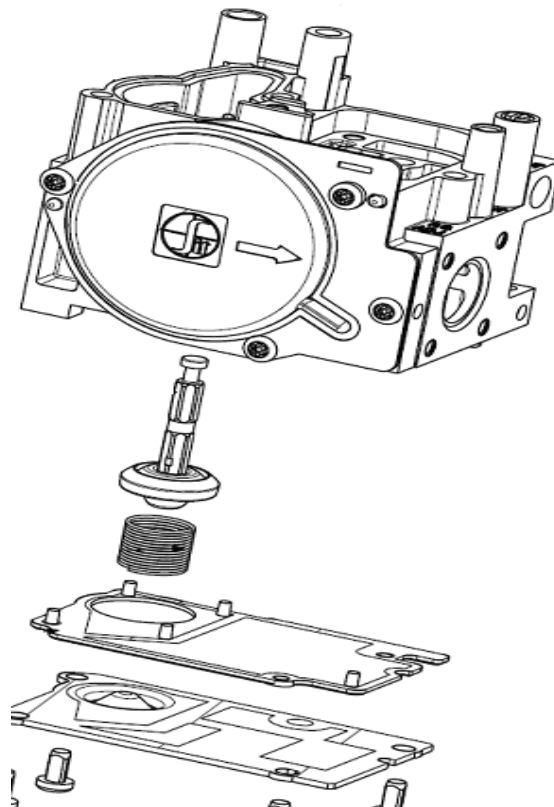


Figura 3.1. La figura rappresenta i componenti coinvolti nel montaggio:otturatore va a posizionarsi nel corpo in metallo, seguito dalla molla, dalla membrana e dal coperchio metallico il tutto viene chiuso con delle viti.

In seguito, dopo il montaggio della valvola, si è pensato di ricreare lo stato di fermo della valvola sottoponendole ai processi di invecchiamento esposti a inizio capitolo. In ogni caso per misurare l'incollaggio si è pensato di utilizzare lo strumento solitamente impiegato per le prove di trazione e compressione che ha come scopo solitamente la caratterizzazione del materiale analizzato che non è materiale d'interesse per questa tesi. Lo strumento si appoggia ad un computer dal quale si impostano le condizioni di lavoro: intervallo e velocità di corsa di compressione e/o di trazione. Nel nostro caso la velocità del punzone è di 0.1 (mm/s) per un percorso di 4 mm in discesa e 4 mm in risalita, si è utilizzata una cella di carico pari a 100 N per aumentare la sensibilità della misura. In questo caso lo strumento è stato utilizzato per ricreare l'apertura e chiusura della valvola monitorandone le forze in gioco tutto questo dopo che la valvola è stata sottoposta ad invecchiamento. Al fine di misurare l'incollaggio si sono eseguite due prove per ciascuna valvola considerata: la prova d'incollaggio e la prova di verifica eseguite in ordine. Per ciascuna di essa si è simulato l'apertura e chiusura della valvola e si è ottenuto un grafico carico (sull'asse delle ordinate espresso in gf) corsa (sull'asse delle ascisse espresso in mm). La forza necessaria per aprire la valvola in condizioni di non sticking deve vincere solamente la resistenza della molla in genere è dell'ordine di 200 (gf). Invece in caso in cui la valvola risulta incollata essa risulterà maggiorata di un certo valore che nel grafico ,carico contro corsa, è tipicamente contraddistinta da un picco in prossimità della zona d'apertura. Ed è proprio questa forza (picco massimo) ad essere il primo dato d'interesse, nonché scopo della nostra indagine, che si intende misurare e che si potrà osservare solo alla prima apertura cioè nella prova d'incollaggio:

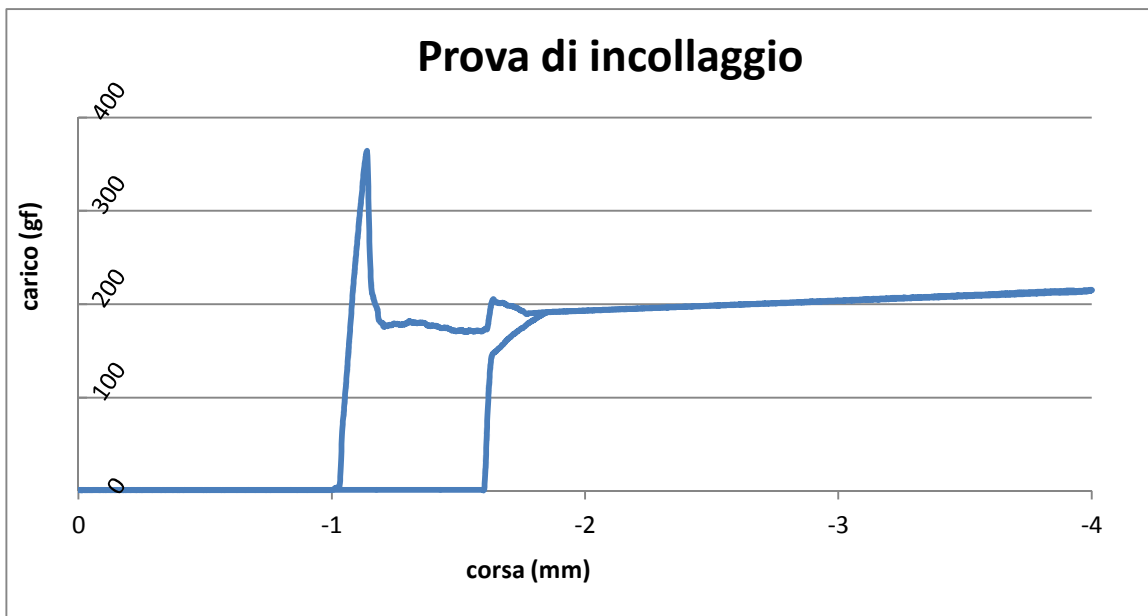


Figura 3.2. Prova d'incollaggio nonché la prima apertura condotta dopo l'invecchiamento. Il fenomeno si contraddistingue nel grafico tipicamente con un picco che si va a collocare proprio nella zona di apertura dell'otturatore.

Questo grafico si è ottenuto operando nel seguente modo: si è posto la valvola sul piatto del macchinario con il punzone in asse con lo stelo della valvola (ma ancora non a contatto con esso) e si è avviata la corsa: il punzone va incontro allo stelo. Il punzone tocca lo stelo (a circa -1mm), gli imprime la forza necessaria per aprire la valvola, la apre, prosegue ancora per altri tratti di corsa in cui continua a comprimere la molla. Ad un certo valore di corsa, il carico viene tolto alla stessa velocità con la quale lo si è impresso fino a quando la valvola ritorna nella sua sede e il punzone perde contatto con lo stelo della valvola. Da questa prima prova si è letto la forza necessaria per ostruire l'otturatore, che per l'esempio sopra raffigurato è circa 360 gf (primo dato che si cercava), questa la si indica con F_1 . È da notare che il punto di contatto tra stelo e punzone e quello di perdita di contatto non coincidono. Durante l'invecchiamento in forno la gomma si è appiattita e l'otturatore si è così spostato verso l'alto (incontrando così prima il punzone nella corsa di andata) mentre ha recuperato le sue dimensioni durante l'apertura(incontrando così il punzone nella sua posizione standar nella corsa di ritorno). Dopo aver effettuato questa prima prova, senza variare le condizioni di lavoro, si è simulato una seconda volta apertura e chiusura della valvola nelle stesse modalità della precedente ottenendo così la prova di verifica. La procedura di esecuzione è identica alla prima prova ma da questa non ci si aspetta un incollaggio in quanto se questo è presente si manifesta solo alla prima apertura. Questa seconda prova è servita prima di tutto per essere certi che il picco precedentemente ottenuto fosse dovuto effettivamente all'incollaggio e non a fenomeni d'attrito o qualsiasi altre turbolenze causata per esempio da una scorretto montaggio della molla. Secondariamente da questa seconda analisi è stata misurare e letta la forza necessaria ad aprire la valvola in condizioni di non *sticking* (secondo dato che si cercava) che si indica con F_2 .

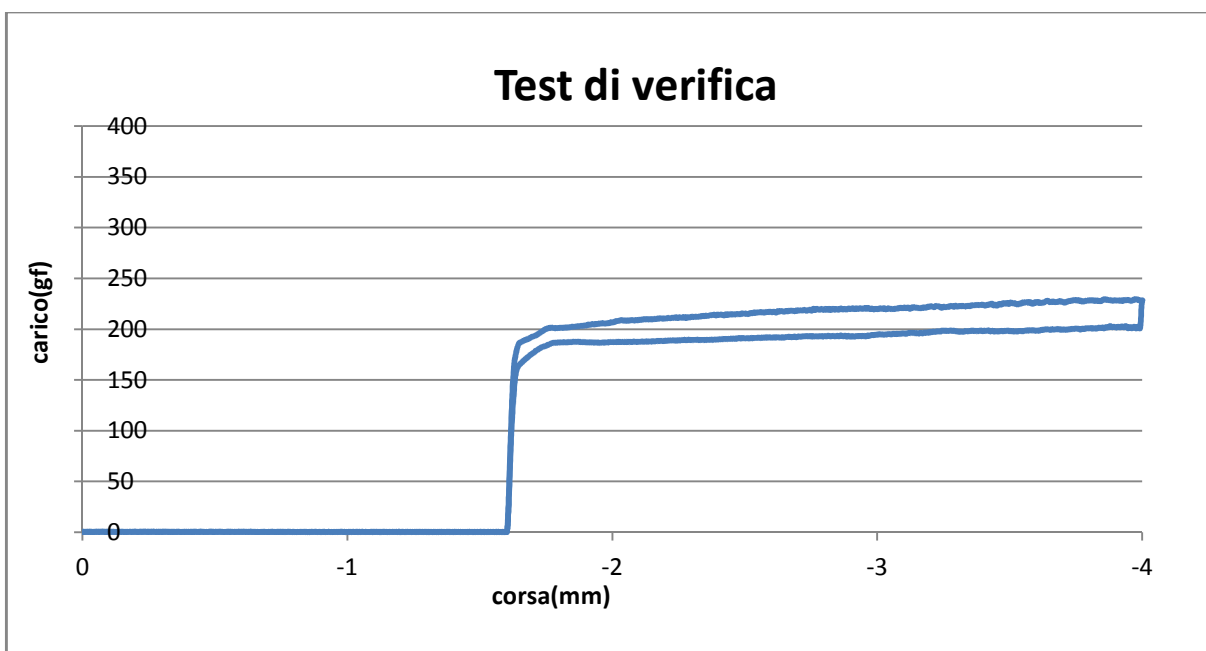


Figura 3.3. Test di verifica condotto per essere certi che l'eventuale incollaggio visto non sia dovuto a forze d'attrito della molla.

Dalla differenza delle forze necessarie per ostruire la valvola in queste due diverse prove si è quantizzato l'incollaggio.

$$\text{Incollaggio} = F_1 - F_2.$$

Si pensava che dopo che le valvole s'incollavano una prima volta era difficile che queste si rincollassero per una seconda questo perché si pensava che a dare incollaggio fosse un'incrostrazione secca che una volta rotta con la prima apertura non si sarebbe più ripresentata. Al contrario a distanza di poche settimane (circa due) dalla prima ostruzione dell'otturatore dalla sede, per puro caso rifacendo la prova d'incollaggio, si è scoperto che la valvola ridava incollaggio, si è pensato quindi di rifare le prove d'incollaggio e di verifica e misurare questo secondo fenomeno per ciascuna valvola. C'è da precisare che durante queste settimane le valvole sono rimaste a riposo a temperatura ambiente non si è simulato alcun fenomeno accelerante d'invecchiamento nei forni. Da quanto appena osservato si è dedotto che il materiale espulso dalla gomma dovesse essere appiccicoso e rimane tale anche dopo delle settimane, con la conclusione che esso non secca ed è poco volatile a temperatura ambiente. Si precisa che se invece le prove di ostruzione vengono condotte a distanza di pochi minuti una dall'altra un secondo fenomeno d'incollaggio non si presenta. Infatti il materiale espulso dalla gomma, responsabile dell'incollaggio, è ancora presente sulla superficie dell'otturatore e sulla sede di chiusura ma poiché le due prove vengono eseguite a distanza di poco tempo l'una dall'altra non si dà il tempo sufficiente a fare sì che l'espulso attecchisca alle due superfici riformando così il sigillo tra i due componenti. Ciò è quanto avviene durante la prova d'incollaggio e di verifica che sostanzialmente sono due prove identiche (sono state chiamate diversamente solo per riassumere il diverso significato e scopo che ricoprono) entrambe simulano l'apertura e chiusura dell'otturatore.

Capitolo 4

Invecchiamento termico a 80°C per 30 giorni.

Il quarto capitolo tratta dell'invecchiamento termico fatto nelle condizioni espresse dal titolo del capitolo stesso. Le condizioni d'invecchiamento saranno sottoposte a otturatore e sede entrambi non trattati e entrambi trattati, ma anche a valvole con solo l'otturatore trattato o con sola la sede tratta. Si è voluto sperimentare tutte le combinazioni perché lo scopo di questo capitolo è l'individuazione del trattamento più conveniente da effettuare cioè quello che dimostrerà incollaggio nullo.

4.1. Campagna sperimentale a 80°C per 30 giorni.

L'esperienza d'invecchiamento a 80°C e 30 giorni in parte era già stata sperimentata dalla Sit sempre con il fine di osservare e misurare l'eventuale incollaggio. Durante esso si era visto che le valvole davano incollaggio, sotto queste condizioni d'invecchiamento, ma poiché non si era visto un numero sufficiente di valvole ne tanto meno si erano adottati tutte le combinazioni possibili otturatore e/o sede trattato con del vetro liquido, si è deciso di riprendere e approfondire questa esperienza. Si è pensato di applicare queste condizioni d'invecchiamento a 20 valvole con otturatore e sede non trattati e con otturatore e/o sede trattati con del vetro liquido adottando tutte le combinazioni possibili. Con questa prima campagna sperimentale si è voluto raggiungere due diversi obiettivi. Il primo è stato quello di misurare l'incollaggio medio dimostrato dalle valvole, allorché queste siano sottoposte ad un invecchiamento di 30 giorni a 80°C, i cui componenti non avevano subito trattamento né alla sede né all'otturatore. Il secondo obiettivo è stato quello di individuare quale situazione tra tutte le combinazioni possibili sperimentate fosse effettivamente rimedio all'incollaggio, logicamente per il secondo obiettivo si è lavorato solo con componenti trattati.

numero pezzi	otturatore	componente metallica	temperatura adottata	incollaggio medio I	incollaggio medio II
5	nessun trattamento	nessun trattamento	80°C	0	31,76
5	elemento trattato	nessun trattamento	80°C	0	0
5	nessun trattamento	elemento trattato	80°C	263,36	0
5	elemento trattato	elemento trattato	80°C	112,74	0

Tabella 4.1. La tabella riassume le diverse combinazioni di componenti trattati adottate, le prove eseguite e i rispettivi valori d'incollaggio ottenuti.

Si sono presi in considerazione venti valvole, sono state divise in 4 gruppi da 5 valvole e ciascun gruppo è singolare in termini di componenti presi in considerazione come meglio spiga la tabella 4.1. Sotto le condizioni 80°C e 30 giorni gli otturatori danno incollaggio solo al secondo test cioè dopo essere stati sottoposti una prima volta alla prova d'incollaggio e di verifica e lasciati riposare per due settimane a temperatura ambiente. Sembra infatti che passando da 80°C a temperatura ambiente si sia innescato un meccanismo che ha favorito l'essudazione della gomma dando incollaggio. Per la combinazione sede e otturatore non trattato l'incollaggio non è preoccupante in quanto si tratta di poche decine di grammo forza. L'interesse per la combinazione sede e otturatore non trattato e il suo corrispondente valor medio d'incollaggio è dovuta non solo al fatto che essa è un termine di paragone per questa campagna sperimentale ma è una condizione che verrà inclusa per completezza in una seguente campagna sperimentale. Oltre a ciò l'unico rimedio si è dimostrata essere otturatore trattato con del vetro liquido e sede non trattata come ci si aspettava mentre non ci si aspettava affatto che le combinazioni da scartare fossero: otturatore non trattato e sede trattata, otturatore e sede trattata. In conclusione si può dire che l'unica combinazione al fenomeno dell'incollaggio è otturatore trattato e sede non trattata e che l'incollaggio medio dimostrato per le valvole sottoposte a 80°C per 30 giorni è di circa 30 allorché queste stiano a riposo per due settimane altrimenti è nullo.

4.1.1. Combinazione: nessun trattamento sia all'otturatore che alla sede di chiusura.

Si è voluto si adottare la configurazione sede e otturatore non trattati per osservare l'eventuale manifestarsi del fenomeno in questione (sotto le condizione 80°C e 30 giorni di permanenza in forno) ma anche per avere una storia completa di comportamento, come si vedrà meglio in seguito, a questa temperatura si guardi infatti alla quarta campagna sperimentale. Le valvole sono state tolte dal forno, lasciate raffreddare e solo allora sono state sottoposte alla prima prova d'incollaggio e di verifica che come già sopra detto, sotto queste condizioni non hanno manifestato il problema in questione.

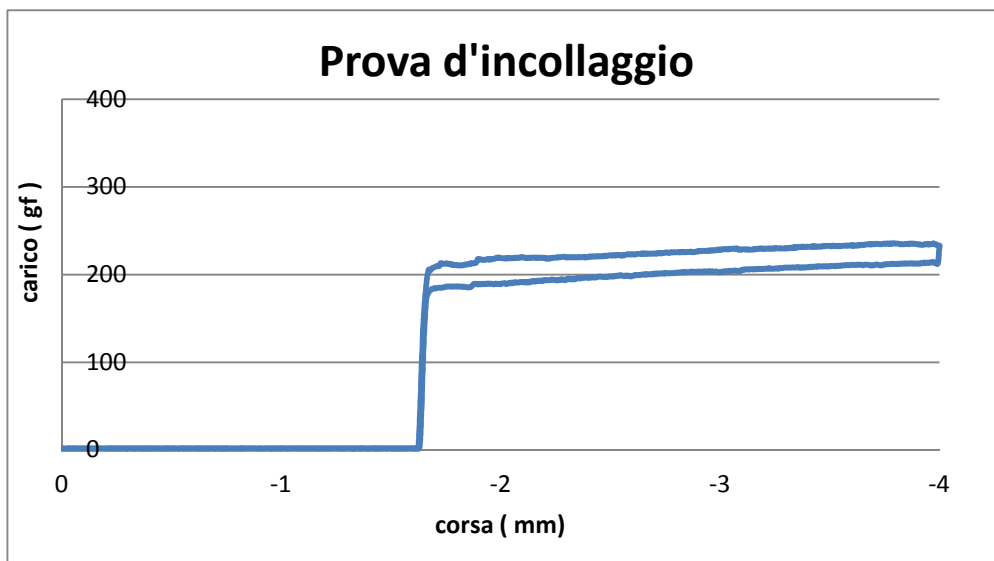


Figura 4.1. Prova d'incollaggio condotta per la prima volta. Il fenomeno dell'incollaggio è assente, l'apertura della valvola è quasi a comportamento ideale.

Si vede dal grafico come il picco tipico dell'incollaggio è qui assente nella prima prova d'incollaggio. Il grafico è stato ottenuto, come più sopra spiegato, considerando i dati di una delle valvole più rappresentative del gruppo d'appartenenza otturatore e sede non trattata

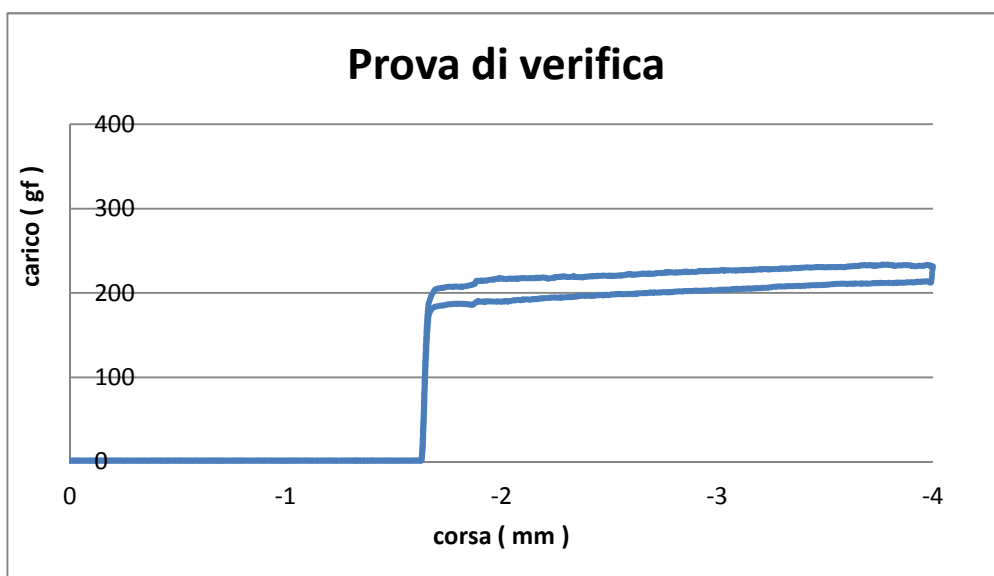


Figura 4.2. Prova di verifica condotta per la prima volta. Il fenomeno dell'incollaggio è assente, l'apertura della valvola è quasi a comportamento ideale.

Il grafico della prova di verifica ha praticamente lo stesso andamento della prova d'incollaggio, da ciò si deduce che il fenomeno studiato è assente, questo andamento non si verifica soltanto per la valvola presa come esempio ma per tutte le valvole appartenenti al gruppo sede e otturatore non trattati (N\N). In seguito alla prima ostruzione dell'otturatore dalla sua sede dopo circa due settimane durante le quali le valvole sono state lasciate a riposo a temperatura ambiente si sono

ripetuti i test d'incollaggio e di verifica e la situazione è leggermente variata le valvole davano incollaggio (circa 40gf).

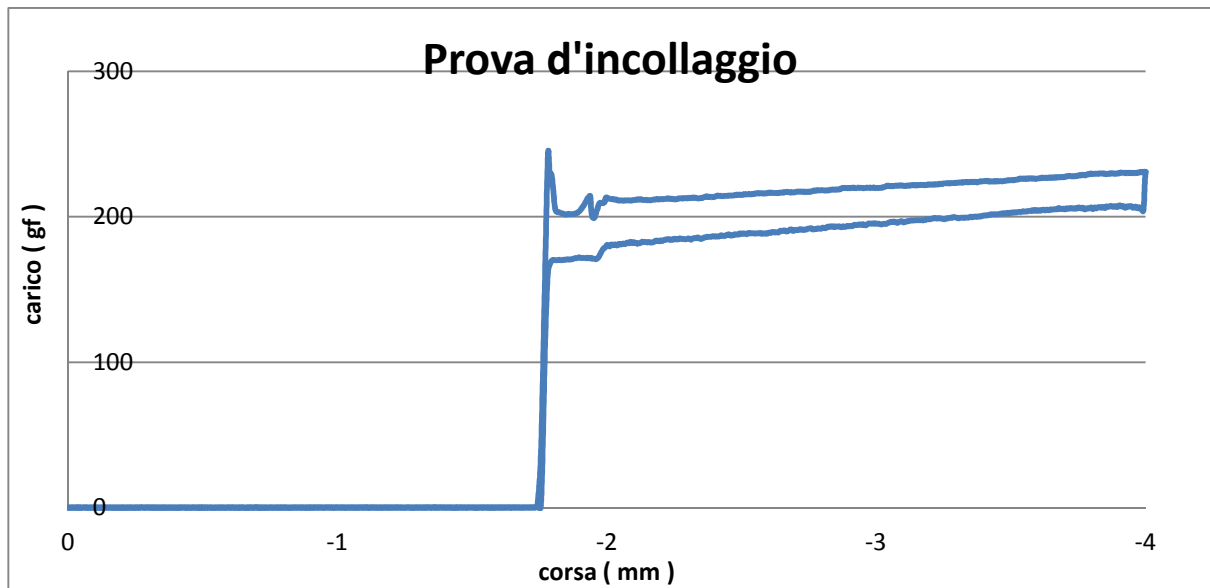


Figura 4.3. Prova d'incollaggio condotta una seconda volta. Il fenomeno si manifesta in quantità poco significati ma non è del tutto assente.

Si osserva dai grafici nella zona d'apertura dell'otturatore il tipico picco dell'incollaggio. Se non si fosse condotta questa seconda indagine saremmo arrivati a dire che sotto le condizioni di 80°C e 30 giorni di permanenza in forno le valvole non danno per nulla incollaggio. Mentre invece ora è noto che il fenomeno d'incollaggio peggiora nel caso in qui la valvola permane a temperatura ambiente per due settimane.

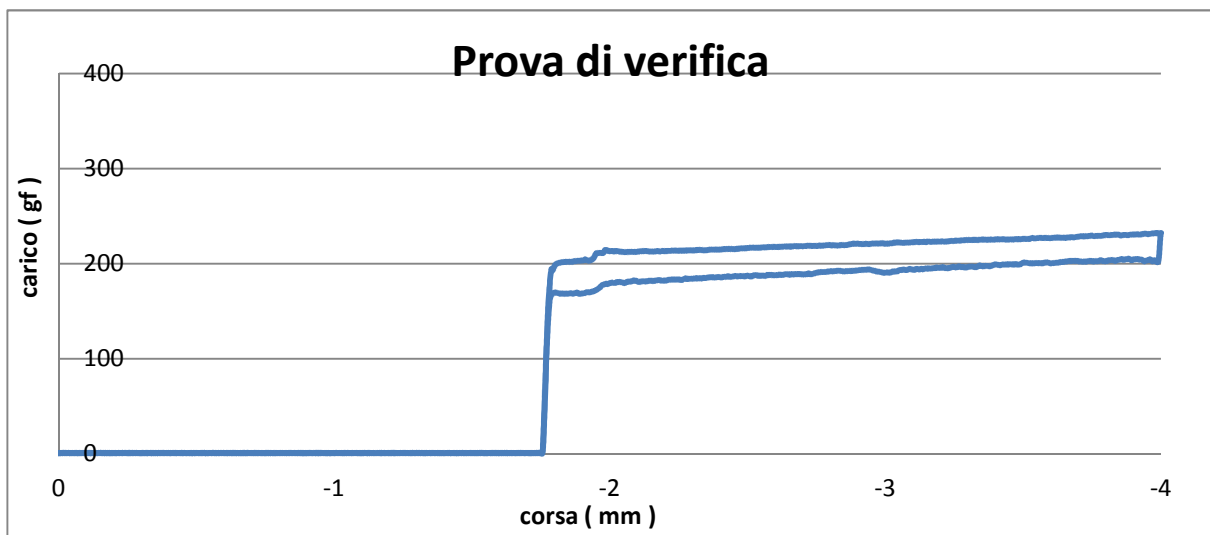


Figura 4.4. Prova d'incollaggio condotta una seconda volta. Il fenomeno si manifesta in quantità poco significati ma non è del tutto assente.

Al solito il valore dell'incollaggio si misura con la formula e il metodo visto nel capitolo due.

4.1.2. Combinazione: otturatore trattato e sede di chiusura non trattata.

La prima campagna sperimentale aveva soprattutto come scopo di giungere all'individuazione della combinazione che potesse essere soluzione al fenomeno dell'incollaggio. Questa ha portato, come si può leggere dalla tabella 3.1., ad individuare come soluzione al problema dell'incollaggio la combinazione otturatore trattato e sede non trattata. Infatti qualora si dovesse scegliere di risolvere il problema dell'incollaggio trattando i componenti responsabili dell'apertura della valvola con del vetro liquido l'unica combinazione valida risulta essere quella che prevede l'otturatore trattato e sede non trattata. Questa soluzione risulta anche essere la più facile riproducibile a livello industriale. La caratteristica che contraddistingue i grafici dell'incollaggio in questo caso è l'aver un andamento tendente a quello ideale in taluni casi mentre in altri dimostra un appiattimento prolungato del carico impresso durante l'apertura proprio dove solitamente invece andava a collocarsi il picco dell'incollaggio. Le forze in gioco nella zona d'apertura sono quelle per le quali è stata progettata la sua ostruzione.

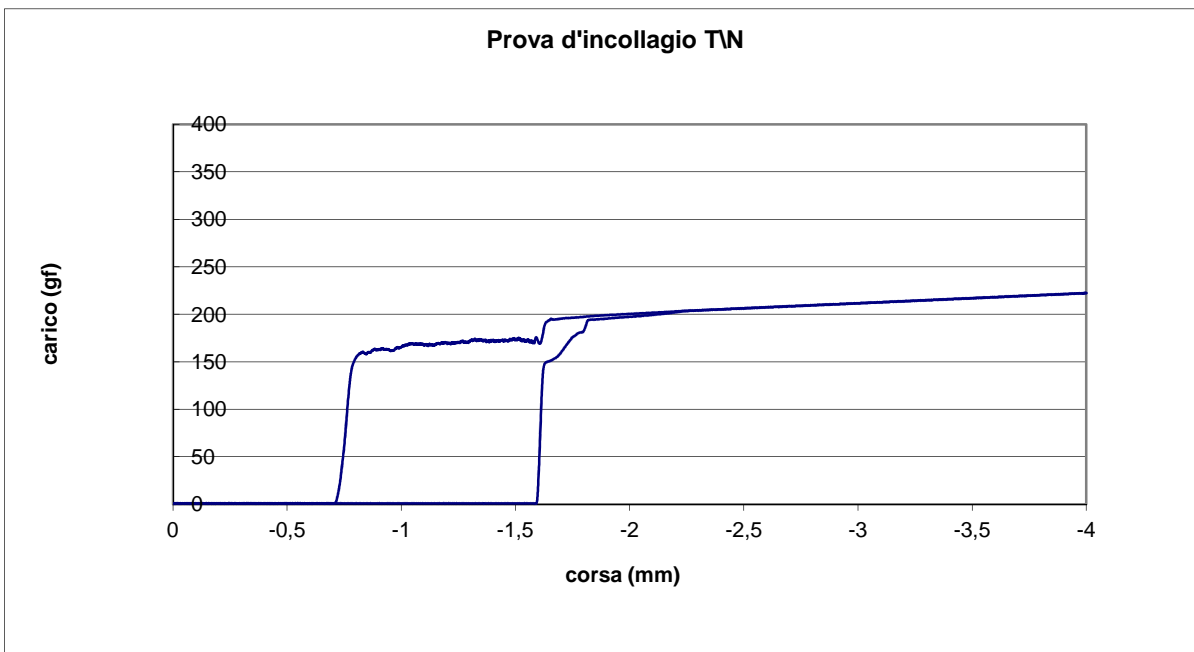


Figura 4.5. Prova d'incollaggio dove TN sta per otturatore trattato e sede non trattata. Si nota come il picco tipo dell'incollaggio è assente

Dai suddetti test si deduce che il vetro liquido è in grado di contenere il materiale espulso dalla gomma questo è quasi sicuramente dovuto al reticolo molto fitto del vetro liquido che non ha lasciato passare i componenti espulsi (si ricordi che il vetro liquido è traspirante solo all'ossigeno e non al molecole ingombranti). Ma non solo, il nanofilm si è dimostrato resistente alle sollecitazioni esercitate dai residui, quando dalla gomma si sono portate in superficie, esso non ha dato segno di cedimento distaccandosi anzi ha conferito alla superficie maggiore flessibilità. La maggiore flessibilità è stata appurata dai grafici della prove d'incollaggio dai quali si notava che il punzone

incontrava lo stelo dell'otturatore mediamente molto prima rispetto (pochi mm) a quelli non trattati (come si può vedere anche da grafico sopra raffigurato).

4.1.3. Combinazione: otturatore non trattato e sede di chiusura trattata.

Non ci si aspettava affatto che la combinazione otturatore non trattato e sede trattata desse il massimo incollaggio osservato di tutte le campagne sperimentali condotte. I tipici valori d'incollaggio, osservati nelle diverse campagne sperimentali dove non si utilizzavano elementi trattati, dovuti ai residui delle gomme variano da 0 ad un massimo di 90 (gf). Quest'ultimi valori sono molto diversi da circa 270 gf osservati per la combinazione sede trattata e otturatore non trattato. Tutto ciò per dire che è logico pensare che l'incollaggio osservato per questa combinazione non sia dovuto al materiale espulso dalla gomma. Questa ipotesi è confermato anche dalle altre configurazioni, nella configurazione sede e otturatore non trattati si visto che l'incollaggio è presente ma i sui valori sono circa 30 (gf) è con questa quota che mediamente la gomma partecipa all'incollaggio. Nell'ultima combinazione, dove sia l'otturatore che la sede sono trattati, il fenomeno dell'incollaggio sussiste seppure in quantità meno pesanti rispetto alla configurazione ora presa in considerazione circa 120 contro i circa 270 gf. Sappiamo però che il vetro liquido applicato sull'otturatore fa da contenitore al materiale espulso, quest'ultimo infatti non riesce a oltrepassare il reticolo fitto del vetro liquido, quindi si esclude che possano essere stati i residui dell'otturatore a causare l'anomalie osservate all'apertura per questa configurazione. Il forte sospetto è che il vetro liquido applicato alla sede abbia dato delle instabilità. Quello che può essere accaduto è che si è usato indistintamente lo stesso vetro liquido sia per un materiale metallico che per una gomma. La nanoop ha ideato del vetro liquido specifico per ogni superficie trattabile si vede che quello utilizzato non è adatto per superfici metalliche, ciò ha fatto sì che il nanofilm non attecchisse bene alla sede fatta in metallo e che ancor peggio divenisse proprio il vetro liquido il legante tra otturatore e sede. Dai grafici che si sono ottenuti dalle prove d'incollaggio per la configurazione con la solo sede trattata si è notato che la fase di apertura interessava un intervallo più ampio di corsa rispetto ai soliti. Se si avesse un apertura ideale dell'otturatore questo seguirebbe il percorso in colore fucsia mentre tutta la corsa impiegata dalla seconda traiettoria che si discosta dalla prima è da attribuire all'apertura deviata dall'incollaggio appunto. Un altro fatto importante evidenziato dal grafico sono i più picchi distribuiti a forze differenti e via via crescenti.

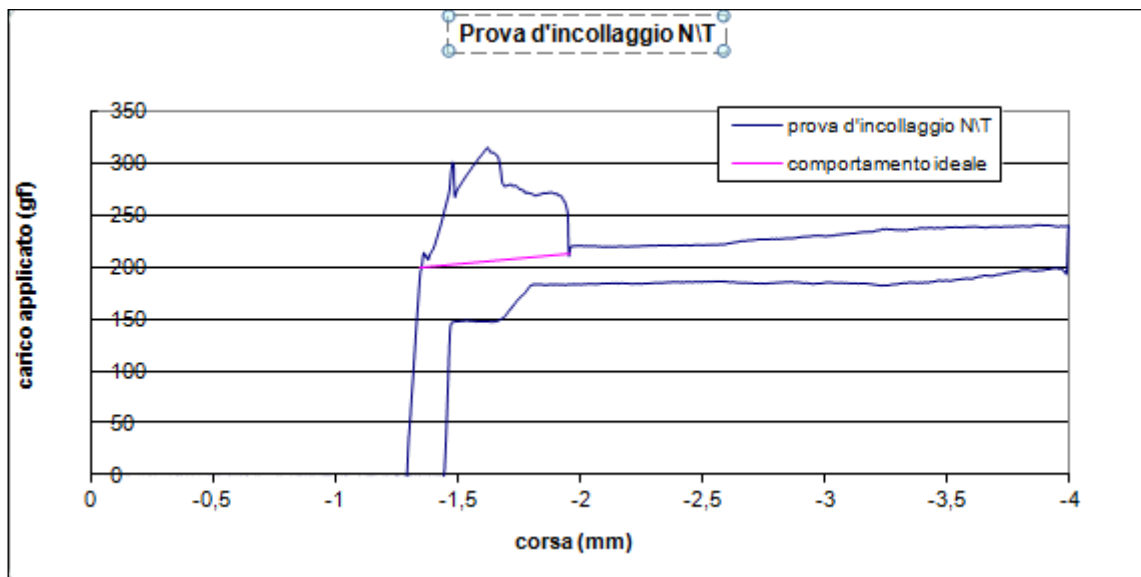


Figura 3.6. Prima prova d'incollaggio per otturatore non trattato e sede trattata dopo essere stata a 80°C per 30 giorni.

I più picchi ottenuti al momento dell'apertura sono da interpretare come dei cedimenti progressivi del vetro liquido alla sede a mo di effetto strappo da essa, cioè al momento dell'apertura l'otturatore ha strappato via il vetro liquido dalla sede. Ma quanto detto è vero solo se si ammette che durante l'invecchiamento a 80 °C per 30 giorni il nanofilm di silicio della sede ha attecchito sulla superficie dell'otturatore. La prova schiacciante si è ottenuta quando si sono aperte le valvole interessate e si è andato ad analizzare otturatore e sede: la superficie dell'otturatore a contatto con la sede presentava forti alterazioni visibili a occhio nudo infatti su di essa proprio la dove è maggiormente tenuta in pressione dalla molla è comparso un bordo lucido di forma approssimabile ad una corona sferica. A conferma dell'effetto strappo si è visto che sul bordo anomalo apparso vi erano delle zone non lucide.



Figura 4.7. Otturatore presenta sulla superficie delle anomalie più precisamente un bordo lucido. Questo proprio nella zona in cui la superficie è tenuta in maggior pressione dalla molla contro la sede di chiusura

4.1.4. Combinazione: otturatore e sede trattati.

Per la combinazione sede e otturatore trattati si possono fare delle osservazioni del tutto equivalenti a quelle fatte per la combinazione otturatore non trattato e sede trattata. Infatti sono del tutto analoghi i concetti per spiegare le caratteristiche dei grafici (effetto strappo) e inoltre tutto ciò che riguarda la causa dell'incollaggio (che è ancora da attribuire al vetro liquido applicato alla sede) . L'unica eccezione che qui si ha è che il vetro liquido applicato alla sede ha attecchito meno sulla superficie dell'otturatore in quanto trattata e quindi a più alta tensione superficiale ciò ha avuto delle conseguenze sull'incollaggio medio misurato 112 contro i 270 grammo forza. Gli andamenti dei grafici sono molto simili a quelli della configurazione precedente con la differenza che per il motivo più sopra detto il fenomeno dell'incollaggio si stabilisce a più bassi valori.

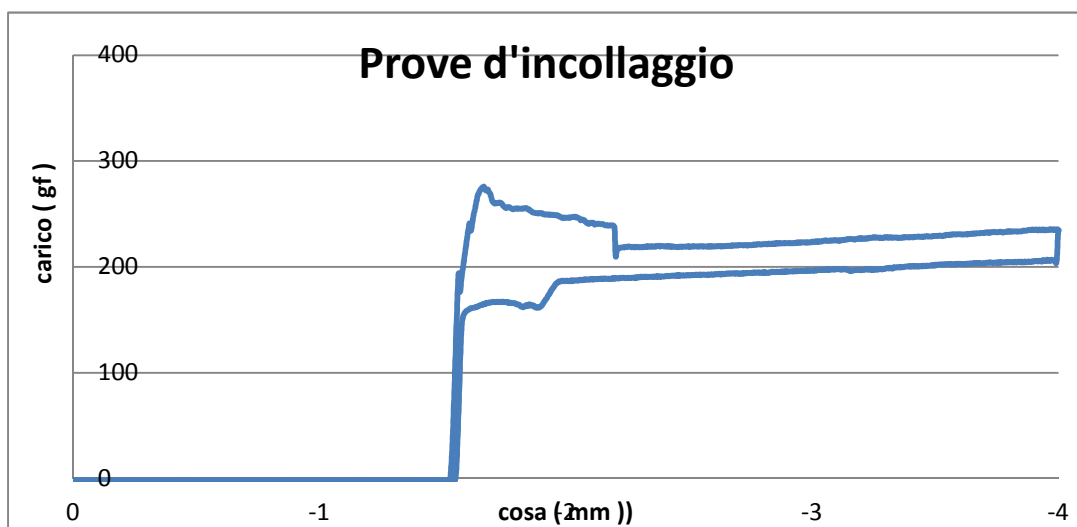


Figura 4.8. Tipico andamento dimostrato dalle valvole che sono state montate con entrambi gli otturatori trattati.

Anche per quest'ultima combinazione la conferma è arrivata dall'osservazione diretta condotta sulla superficie degli otturatori . Da questa osservazione si è potuto constatare che la parte di superficie più tenuta in pressione dalla molla dimostrava ancora delle forti anomalie: un bordo lucido, con forma ancora assimilabile ad una corona circolare ma questa volta la corna non era continua interessava soltanto delle zone proprio perché c'è stata una. minore adesione del vetro liquido applicato alla sede di chiusura



Figura 4.9. Otturatore trattato riporta i segni del vetro liquido rilasciato dalla sede anch'essa trattata.

Nella seconda prova d'incollaggio eseguita dopo due settimane sia nel caso dell'otturatore non trattato e sede trattata che in quello in cui si sono trattati entrambi i componenti non si ha più avuto incollaggio questo perché a causarlo non è stato un sigillo appiccicoso ma secco che una volta rotto non costituisce più motivo di problemi, ma nonostante ciò sono due soluzioni da scartare in quanto alla prima prova d'incollaggio hanno dimostrato di avere valori troppo elevati d'incollaggio. Si riporterà subito sotto un tipico andamento che dimostra quanto appena detto, lo si è ricavato da una valvola che appartiene alla famiglia otturatore e sede trattata ma un andamento del tutto equivalente lo dimostrano avere anche le valvole appartenenti alla famiglia sede trattata e otturatore non trattato.

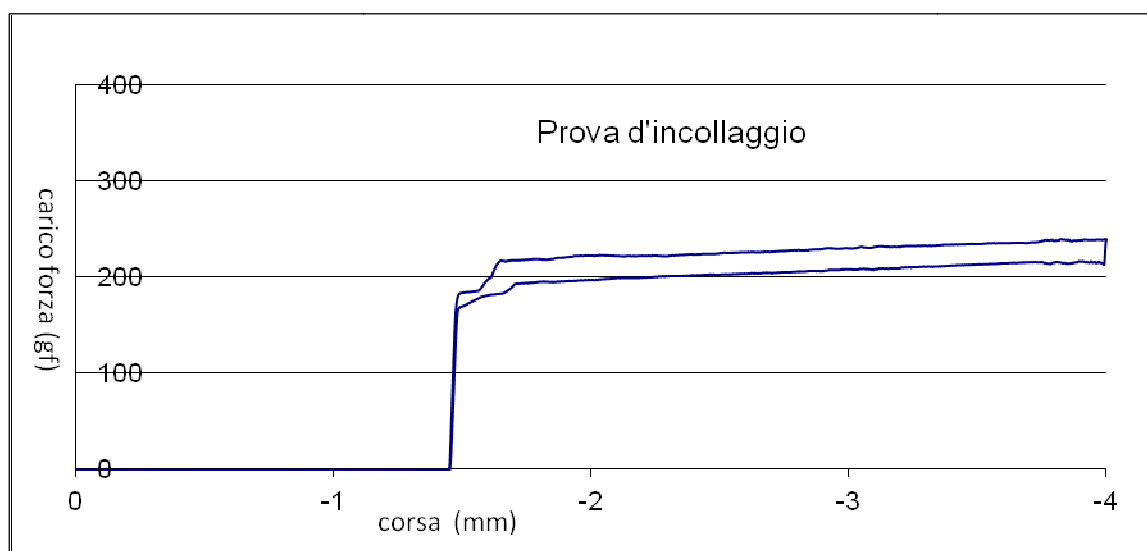


Figura 4.10. Questa figura nonché seconda prova d'incollaggio dimostra come il fenomeno dell'incollaggio non è più presente dopo due settimane di riposa dalla pria apertura a temperatura ambiente.

Capitolo 5

Invecchiamento termico a 100°C per 6, 12, 17, 24 giorni

In questo capitolo verrà affrontato uno degli invecchiamenti più interessanti in quanto durante esso si verificherà l'incollaggio massimo e l'individuazione dei parametri che hanno fatto sì che questa condizione particolare avvenisse. Si indagherà il comportamento del vetro liquido in questa occasione di massimo. Si approfondiranno le condizioni delle superfici trattate e non, con l'ausilio del microscopio a scansione (SEM).

5.1. Campagna sperimentale a 100°C per 6, 12, 17, 24 giorni..

5.1.1 Primo evento d'incollaggio

Nella seconda campagna sperimentale si è lavorato alla temperatura d'invecchiamento termico di 100°C, per questa sono state utilizzate venti valvole, i cui componenti non hanno subito trattamento al vetro liquido, le valvole sono state divise in quattro gruppi da cinque e ciascun gruppo è stato sottoposto a giorni diversi d'invecchiamento termico: 6, 12, 17, 24 giorni. Dopo essere state sottoposte a differenti tempi d'invecchiamento termico, che ha riprodotto in tempi accelerati uno stato di fermo differente della valvola, si sono al solito lasciate raffreddare e in seguito si sono condotte le prove d'incollaggio e di verifica. Da quest'ultime si è potuta misurare e individuare la situazione peggiore cioè quella che manifestava maggiormente il fenomeno. Una volta individuata la condizione di massimo si sono considerate altre cinque valvole ma questa volta con l'otturatore trattato al vetro liquido e si sono ripetute la condizione di temperatura e di tempo di permanenza che ha dato il massimo tutto ciò per osservare se il trattamento ha dato benefici per quanto concerne l'incollaggio. In seguito si sono presi i valori d'incollaggio per ciascuna famiglia di valvole che hanno subito lo stesso invecchiamento termico e si è fatta una media aritmetica tra questi ottenendo così il valor medio d'incollaggio. la campagna condotta è sintetizzata nella seguente tabella.

tempo di permanenza in forno	temperatura del forno (°C)	valore medio d'incollaggio	trattamenti subiti
6 giorni	100°C	85,02	nessuno
12 giorni	100°C	42,24	nessuno
17 giorni	100°C	30,80	nessuno
24 giorni	100°C	28,29	nessuno
6 giorni	100°C	0	solo l'otturatore

Tabella 5.1. La tabella riassume le prove condotte a 100°C per tempi differenti di permanenza in forno inoltre in essa è messa in risalto la condizione massima d'incollaggio.

Per avere così sia il comportamento complessivo alla temperatura di 100°C che per avere un comportamento medio di ciascuna famiglia si è pensato di produrre il seguente grafico di più immediata visualizzazione comportamentale.

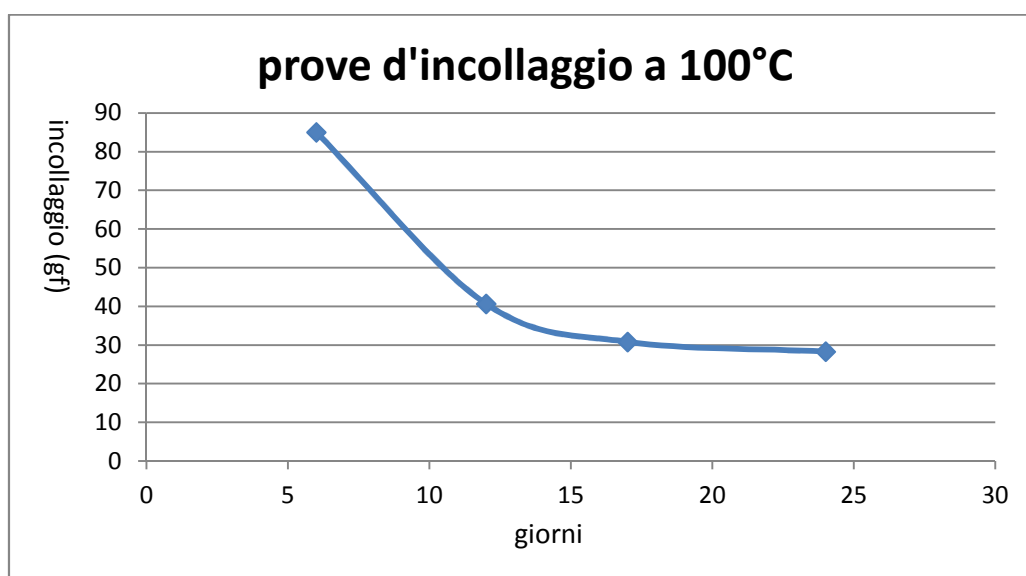


Figura 5.1. Il grafico rappresenta il comportamento medio d'incollaggio di ciascuna famiglia di valvole al che siano sottoposte a differenti tempi d'invecchiamento 6, 12, 17, 24. Inoltre sintetizza il comportamento complessivo alla temperatura di 100°C. delle stesse. Tutto ciò per una prima ostruzione dell'otturatore

Come si può dedurre dal grafico la condizione di massimo lo si osserva per tempi d'invecchiamento minime per essere più precisi dopo sei giorni di permanenza in forno a 100°C. Dal grafico si evince che all'aumentare del tempo d'invecchiamento in forno la gomma dell'otturatore diviene meno appiccicosa e ciò fa diminuire il fenomeno d'incollaggio. La diminuzione del fenomeno è stata drastica quando si è passati da 6 a 12 giorni per i quali si è misurato 80 e 40 grammo forza di incollaggio rispettivamente, mentre si è stabilizzato all'incirca a 30 gf per 17 e 24 giorni. Come già sopra detto per la campagna sperimentale appena esposta a 100°C la condizione che ha dato maggiore incollaggio è stata quella per la quale le valvole sono permase per una durata di sei giorni. Per quest'ultimo motivo si è pensato di vedere proprio in questa condizione di massimo come si comporta il vetro liquido. Si sono considerate cinque valvole con l'otturatore trattato e sede non

trattata e anche in questa circostanza questa configurazione ha dato degli ottimi risultati: incollaggio nullo. Logicamente la condizione di massimo trovato è relativa al campo di sperimentazione indagato non è da intenderlo in senso assoluto non si escludono che altre condizioni portino a valori più alti di incollaggio. Seguirà ora un confronto tra prove d'incollaggio eseguite nel caso in cui si siano utilizzati otturatori non trattati e otturatori trattati (per comodità le prove di verifica non verranno illustrate in quanto sono molto simili infatti il secondo dato richiesto è quasi sempre circa $F_2=200\text{gf}$). I singoli grafici appartengono ad un'unica valvola ma lo si è scelto affinché fosse rappresentativo della sua famiglia d'appartenenza in termini di comportamento medio .

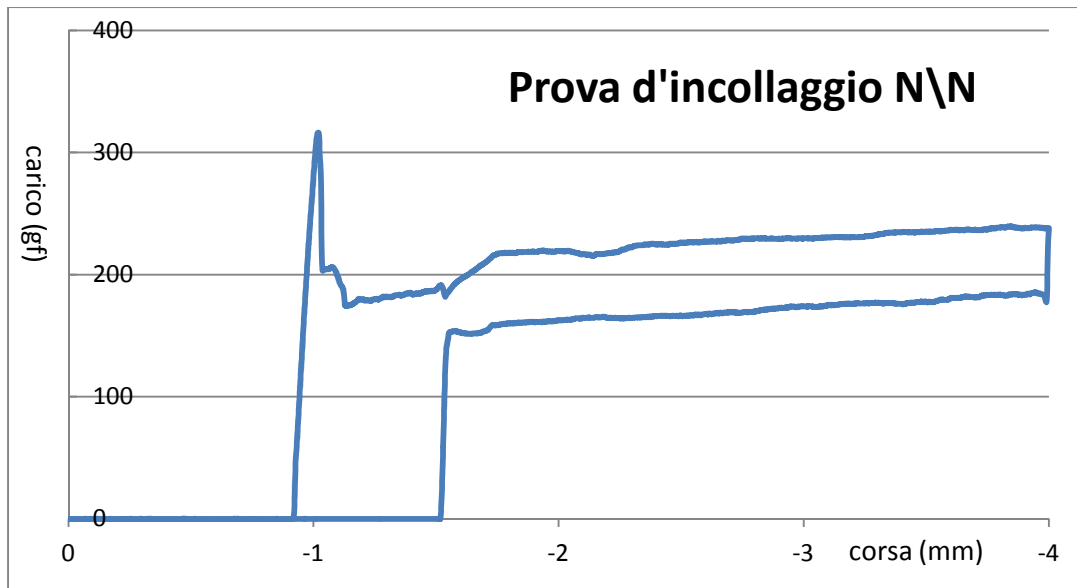


Figura 5.2. Andamento medio d'incollaggio dimostrate delle valvole fatte invecchiare a 100°C per 6 giorni. Il termine N\N sta ad indicare che non è stato fatto nessun trattamento sia per la sede che per l'otturatore.

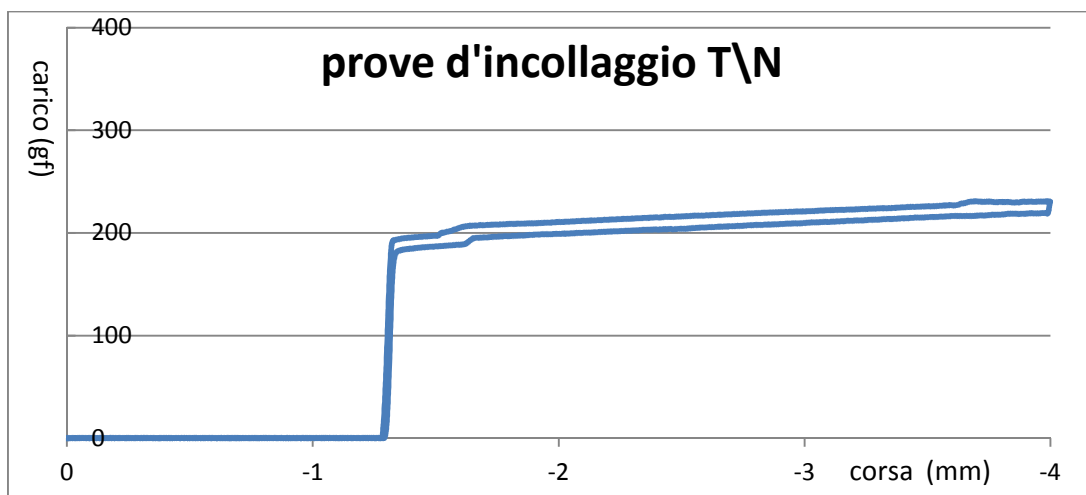


Figura 5.3. Andamento medio d'incollaggio dimostrato per le valvole sottoposte ad invecchiamento per 100°C per 6 giorni. Il termini T\N sta ad indicare che l'otturatore ha subito trattamento mentre la sede no.

La figura 5.2. rappresenta l'andamento tipico dimostrato dalle valvole, a componenti non trattati, sottoposte alla temperatura e tempo d'invecchiamento di 100°C e sei giorni rispettivamente. Dal

grafico si nota subito il tipico picco all'apertura dell'otturatore il cui responsabile è appunto il fenomeno d'incollaggio quest'ultimo fa sì che l'otturatore si apre con dei modesti scostamenti di come si ostruirebbe nel caso ideale. Si precisa che la prova di verifica è stata sempre fatta ma non si è riportata. La figura 5.3 rappresenta sempre la simulazione di apertura e chiusura dell'otturatore V1 ma questa volta l'otturatore è stato trattato con del vetro liquido. Il trattamento con del vetro liquido della superficie in gomma dell'otturatore ha portato a non dare incollaggio in questa situazione in cui mediamente in condizioni standard si è misurato un incollaggio di circa 90 (gf).

5.1.2. Approfondimenti al SEM per superfici critiche.

Come si vedrà più avanti per la situazione d'invecchiamento a 100°C con tempi di permanenza in forno di sei giorni le valvole dimostreranno l'incollaggio massimo fra tutte le campagne sperimentali indagate. C'è subito da precisare che con il massimo incollaggio qui si riferisce alla prima ostruzione in assoluto cioè quella condotta subito dopo aver sfornato le valvole e fatte raffreddare e non alla seconda ostruzione condotta invece dopo due settimane a temperatura ambiente di riposo dalla prima. Si è pensato per questo motivo di fare sia delle analisi morfologiche della superficie dell'otturatore che delle analisi microscopiche, tutto ciò sia per l'otturatore che è stato trattato con del vetro liquido che per quello non ha subito trattamento. Si sono presi due otturatori gli stessi otturatori trattati e non utilizzati per le prove d'incollaggio e di verifica (più precisamente nel caso dell'otturatore non trattato si è preso quello che ha dato maggiormente incollaggio). In seguito gli otturatori sono stati preparati all'analisi e quindi si è ritagliato un piccolo rettangolo avendo particolarmente cura di prelevarlo proprio là dove la gomma dell'otturatore si appoggia alla sede e quindi là dove è in maggior pressione. Il rettangolo ritagliato lo si è ricoperto d'oro, in quanto la gomma dell'otturatore non è un buon conduttore, lo si è analizzato al microscopio elettronico a scansione (più comunemente chiamato SEM). Le seguenti immagini sono ciò che si è ottenuto dalle analisi morfologiche condotte con l'ausilio del microscopio elettronico a scansione, gli scatti sono state ottenute a diverse distanze dalla gomma.

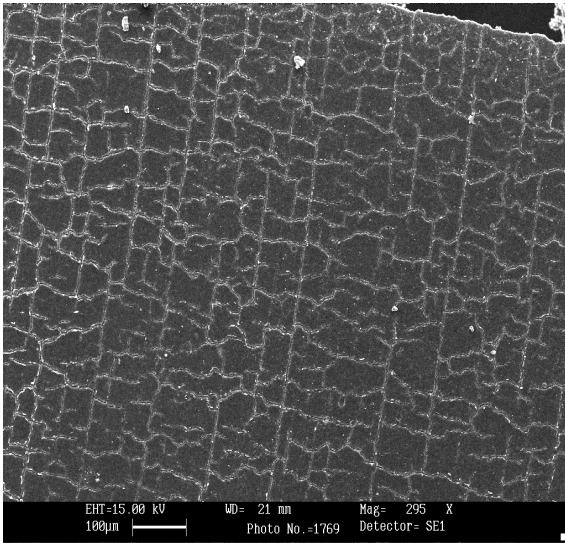


Figura 5.4. superficie trattata con del vetro liquido e invecchiata a 100°C per sei giorni.

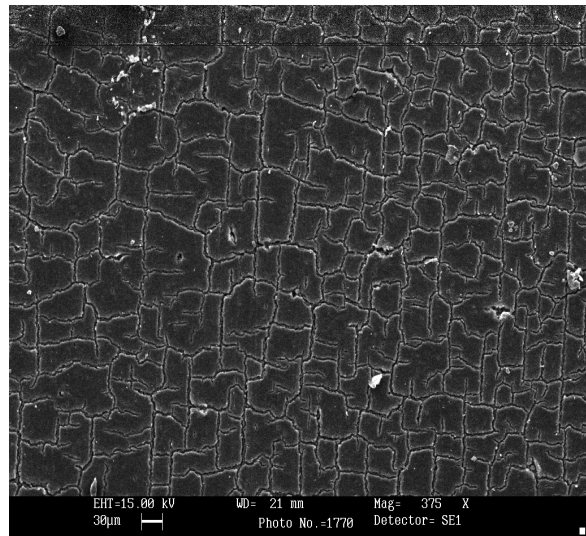


Figura 5.5 Superficie non trattata con del vetro liquido e invecchiata a 100°C per sei giorni.

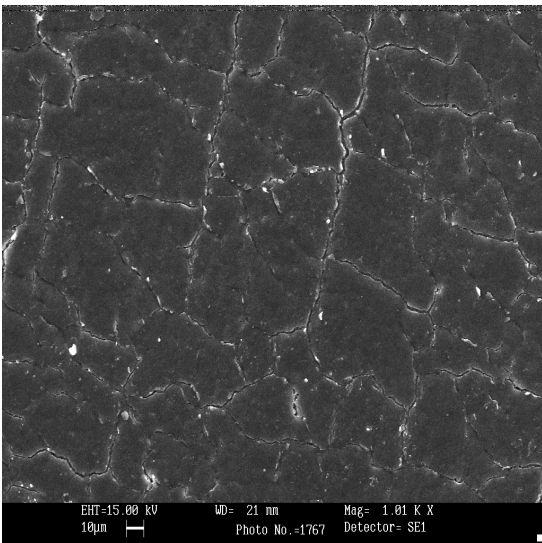


Figura 5.6. Superficie trattata con del vetro liquido e invecchiata a 100°C per sei giorni.

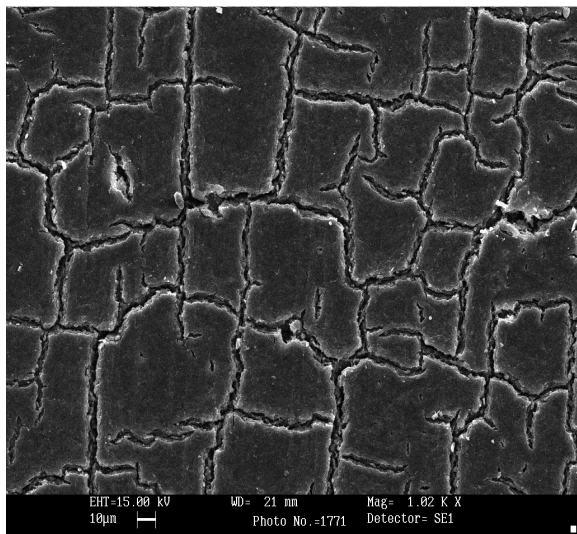


Figura 5.7. Superficie non trattata con del vetro liquido e invecchiata a 100°C per sei giorni.

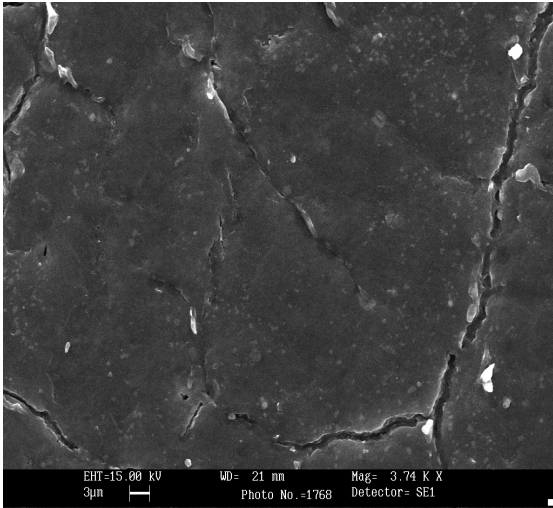


Figura 5.8. Superficie trattata con del vetro liquido e invecchiata a 100°C per sei giorni.

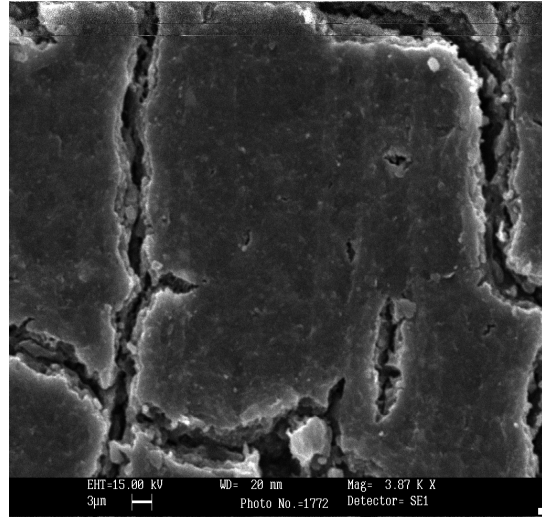


Figura 5.9. Superficie non trattata con del vetro liquido e invecchiata a 100°C per sei giorni.

La superficie in gomma dell'otturatore che non ha subito trattamento è fortemente crepata mentre la superficie trattata presenta sì delle crepature ma molto meno profonde rispetto a quelle dimostrate dalla prima superficie, si deve però tenere conto che temperature così elevate non sono molto vicine alle condizioni di lavoro dell'otturatore. Le crepature della superficie non trattata sono già visibili dagli scatti fatti a lunghe distanze, nelle due prime immagini figura 5.4 e 5.5, fino ad arrivare all'ultima dove è più apprezzabile la profondità delle crepe e le condizioni generale della superficie. Lampante è la differenza tra le due superfici quella trattata (figura 5.8) e quella non trattata (figura 5.9) la prima ha contenuto le conseguenze dell'invecchiamento: il rigonfiamento e la seguente crepatura della superficie, difatti il nanofilm a base di ossido di silicio forma un reticolo molto fitto in grado inoltre di contenere il materiale espulso dalla gomma responsabile dell'incollaggio in quanto si ripete questa non ha dato incollaggio.

In seguito all'analisi morfologica si è voluto indagare gli elementi atomici presenti sulla superficie, con l'ausilio del microscopio elettronico a scansione è possibile fare soltanto questa microanalisi elementare inoltre rileva solo elementi atomici tipici della chimica inorganica. Si precisa che questa analisi non si prefissa di individuare i responsabili dell'incollaggio ma quanto segue verrà riportato solo per completezza.

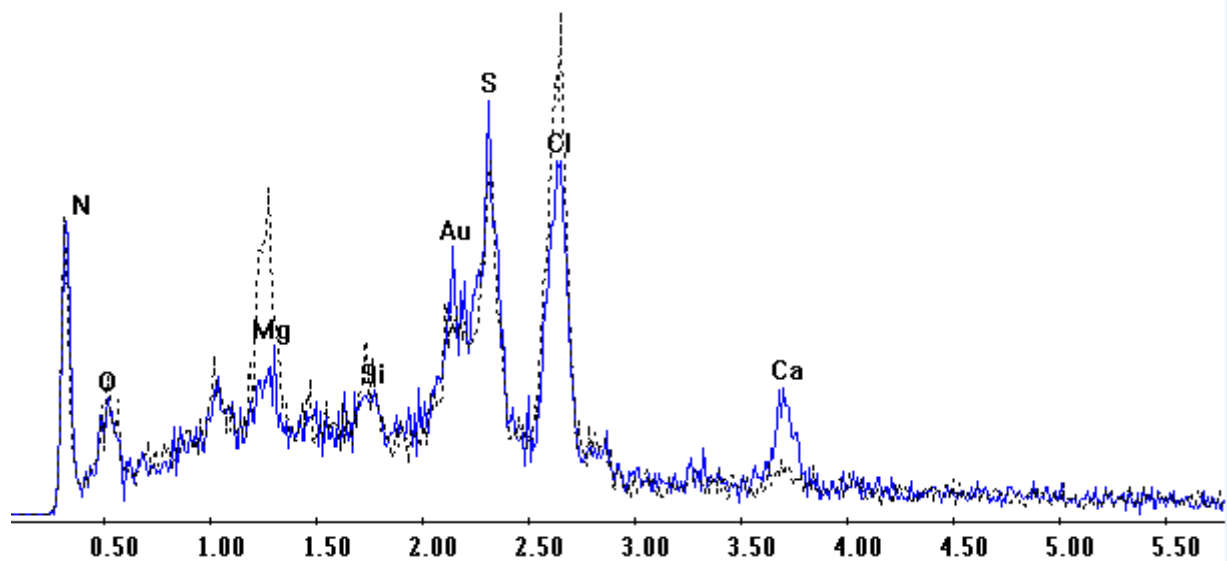


Figura 5.10. Confronto di elementi atomici presenti sulla superficie trattata e non. La tratteggiata si riferisce a alla superficie non trattata mentre quella in blu e continua a quella trattata.

Si noti che la presenza dell'oro è dovuta al fatto che la preparazione dei campioncini costituiti di materiale non conduttore e destinati ad un'analisi al microscopio elettronico a scansione devono essere ricoperti d'oro.

5.1.3. Secondo evento di incollaggio.

Dopo aver misurato una prima volta il valore dell'incollaggio, le venti valvole si sono lasciate riposare per due settimana a temperatura ambiente in seguito a ciò è stata condotta una seconda volta il test d'incollaggio e di verifica dai quali si osservato è quantizzato un secondo valore d'incollaggio, i risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella.

tempo di permanenza in forno (giorni)	temperatura del forno (°C)	valore medio d'incollaggio	trattamenti subiti
6 giorni	100°C	55	Nessuno
12 giorni	100°C	88,07	Nessuno
17 giorni	100°C	91,06	Nessuno
24 giorni	100°C	42,19	Nessuno
6 giorni	100°C	0	solo l'otturatore

Tabella 5.2. Secondo fenomeno d'incollaggio misurato dopo che le valvole sono state sottoposte alla seguente temperatura e tempo di invecchiamento termico di 100°C e 6, 12, 17, 24 giorni rispettivamente. Seguito inoltre da un riposo di due settimane a temperatura ambiente.

Confrontando il secondo evento con il primo si vede subito che globalmente il fenomeno è aumentato eccetto nel caso in cui le valvole sono state invecchiate termicamente per sei giorni. L'aumento talvolta è del doppio (nel caso in cui il tempo di permanenza in forno è di 12 e 24 giorni) altre addirittura del triplo (nel caso in cui il tempo di permanenza in forno è di 17 giorni).

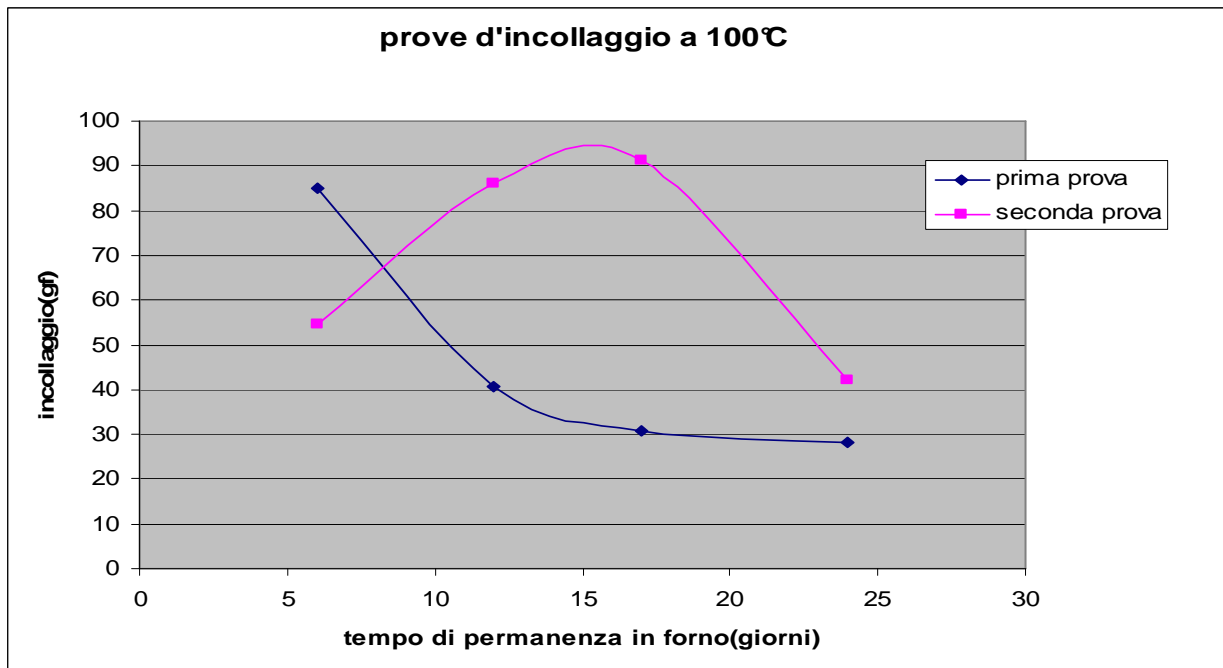


Figura 5.11. Confronto tra valori d'incollaggio medio condotti con una prima e con una seconda indagine sempre per la campagna sperimentale a 100°C per tempi differenti di permanenza in forno : 6, 12, 17, 24 giorni

Si nota come la condizione di massimo per questa seconda esperienza supera di poco il valore massimo trovato con la prima esperienza 91,06254 contro 85,0189 (gf).

Per quanto visto durante la campagna sperimentale condotta a 100°C si può affermare che la condizione per la quale l'incollaggio si manifesta maggiormente è quella per la quale le valvole sono state lasciate per 17 giorni ad invecchiare nel forno alla medesima temperatura e in seguito lasciate riposare per due settimane a temperatura ambiente. Non si esclude che se le valvole fossero state testate una terza volta questo valore sarebbe potuto crescere ancora. Si vedrà in seguito a conclusione delle campagne sperimentali come la condizione di massimo appena trovata è una condizione di massimo assoluto sempre riferita all'intero campo indagato. Non solo le valvole non trattate sono state testate una seconda volta, ma anche le valvole montate con l'otturatore trattato con il vetro liquido (tabella 5.2). Sempre a distanza di due settimane dal primo test, sono state sottoposte per una seconda volta alla misurazione dell'incollaggio. Si è voluto fare ciò perché precedentemente nella campagna sperimentale condotta ad 80°C si ha avuto modo di notare che delle valvole in prima battuta non hanno dato incollaggio mentre alla seconda indagine sì. Da quest'ultima esperienza si è visto che ancora la combinazione otturatore trattato e sede non trattato può essere presa come soluzione dell'inconveniente studiato.

Capitolo 6

Invecchiamento termico a 80°C per 7, 14, 21, 30 giorni

In questo capitolo verrà trattato l'invecchiamento termico a 80 °C verrà sottolineata soprattutto l'andamenti dell'incollaggio in funzione del tempo di permanenza in forno, la condizione e il valore di maggiore incollaggio per questa temperatura. Sempre per questa temperatura si indagherà il primo e secondo evento d'incollaggio, quest'ultimo si manifesta dopo due settimane a temperatura ambiente di riposo dal primo.

6.1. Campagna sperimentale a 80°C per 7,14,21,30 giorni.

6.1.1. Primo evento d'incollaggio.

Di tutte la campagne sperimentali questa è quella con la quale si è lavorato a temperature più basse. Infatti le valvole sono state inserite in forno a 80°C e i prelievi dal forno sono stati fatti dopo giorni differenti di 7, 14, 21, 30 giorni (i dati riferiti a 30 giorni sono stati presi da quelli trovati nella campagna sperimentale precedente nel caso in cui sia l'otturatore che la sede non erano stati trattati). Al solito dopo essere state fatte raffreddare per qualche ora si sono condotte le prime prove d'incollaggio e di verifica dai quali si sono ottenuti i differenti valori d'incollaggio medio.

tempo di permanenza in forno	temperatura del forno (°C)	valore medio d'incollaggio	trattamenti subiti
7 giorni	80°C	32,18	Nessuno
14 giorni	80°C	21,77	Nessuno
21 giorni	80°C	10,37	Nessuno
30 giorni	80°C	0	Nessuno

Tabella 6.1 Tabella riassuntiva della campagna sperimentale condotta con le seguenti condizioni di invecchiamento termico temperature di 80°C e tempi di invecchiamento 7, 14, 21, 30. giorni

I componenti sede e otturatore impiegati per questa campagna sono solo componenti standard alle loro superfici non sono stati applicati i nanofilm di vetro liquido perché i valori medi d'incollaggio trovati non sono preoccupanti. Il valore massimo per la temperatura d'invecchiamento termico a 80°C è pari a 32,18303 gf questo valore è stato ottenuto per il minore giorno di permanenza in forno impiegato pari a 7 giorni. Per avere un andamento complessivo dell'incollaggio a questa

temperatura, per differenti tempi di permanenza in forno, e un suo andamento medio per ogni tempo di soggiorno in forno considerato si è costruito il seguente grafico.

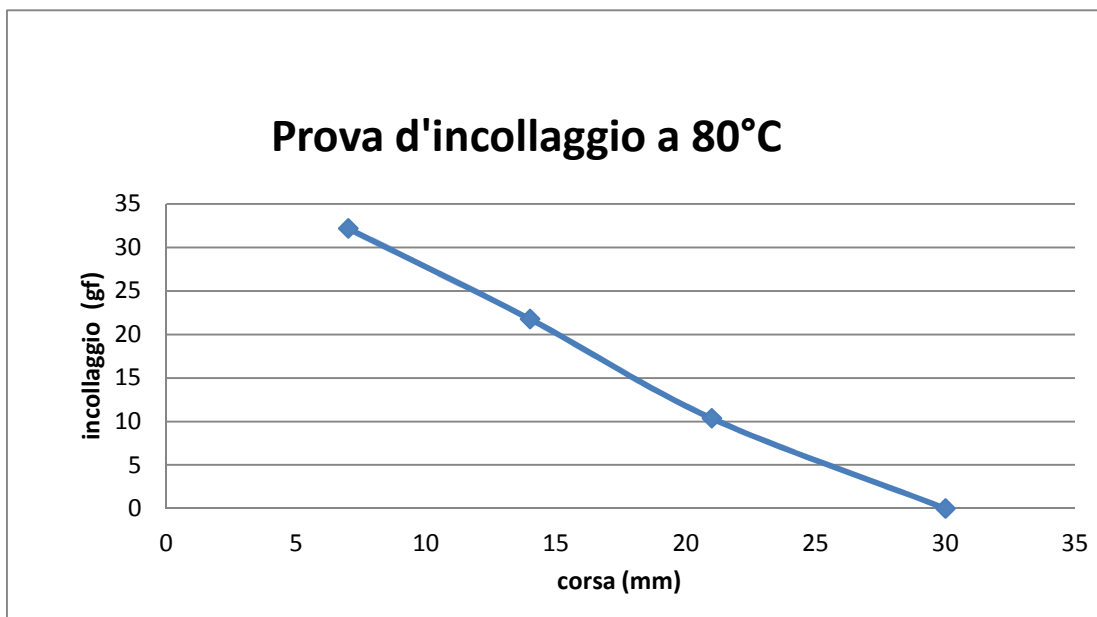


Figura 6.1. Il grafico rappresenta il comportamento medio d'incollaggio di ciascuna famiglia di valvole al che siano sottoposte a differenti tempi d'invecchiamento 7, 14, 21 30 giorni. Inoltre sintetizza il comportamento complessivo alla temperatura di 80°C. delle stesse. Tutto ciò per una prima ostruzione dell'otturatore.

Anche per questa esperienza si è visto che aumentando il tempo di permanenza in forno diminuisce l'incollaggio medio questa volta però con un andamento lineare circa. Si vede che il materiale espulso responsabile dell'incollaggio diviene via via meno appiccicoso aumentando il tempo di permanenza in forno.

6.1.2. Secondo evento d'incollaggio.

In seguito alla prima misura d'incollaggio, dopo che l'otturatore è rimasto chiuso alla sua sede per due settimane a temperatura ambiente, si è voluta osservare se è presente un secondo fenomeno d'incollaggio e se il valore e la condizione di massimo è rimasta invariata.

tempo di permanenza in forno	temperatura del forno (°C)	valore medio d'incollaggio	trattamenti subiti
7 giorni	80°C	23,98	Nessuno
14 giorni	80°C	41,85	nessuno
21 giorni	80°C	41,59	nessuno
30 giorni	80°C	31,76	Nessuno

Tabella 6.2. Secondo fenomeno d'incollaggio misurato dopo che le valvole sono state sottoposte alla seguente temperatura e tempo di invecchiamento termico di 80°C e 7, 14, 21, 30 rispettivamente. Seguito inoltre da un riposo di due settimane a temperatura ambiente.

Complessivamente, a seguito del secondo stazionamento di due settimane a temperatura ambiente i valori medi d'incollaggio sono aumentati eccetto che per il caso in cui l'invecchiamento termico è stato condotto per 7 giorni di permanenza in forno che dimostra invece una diminuzione. Si è osservato un aumento del doppio (14 giorni) del triplo (30 giorni) fino addirittura del quadruplo (21 giorni) dei valori medi.

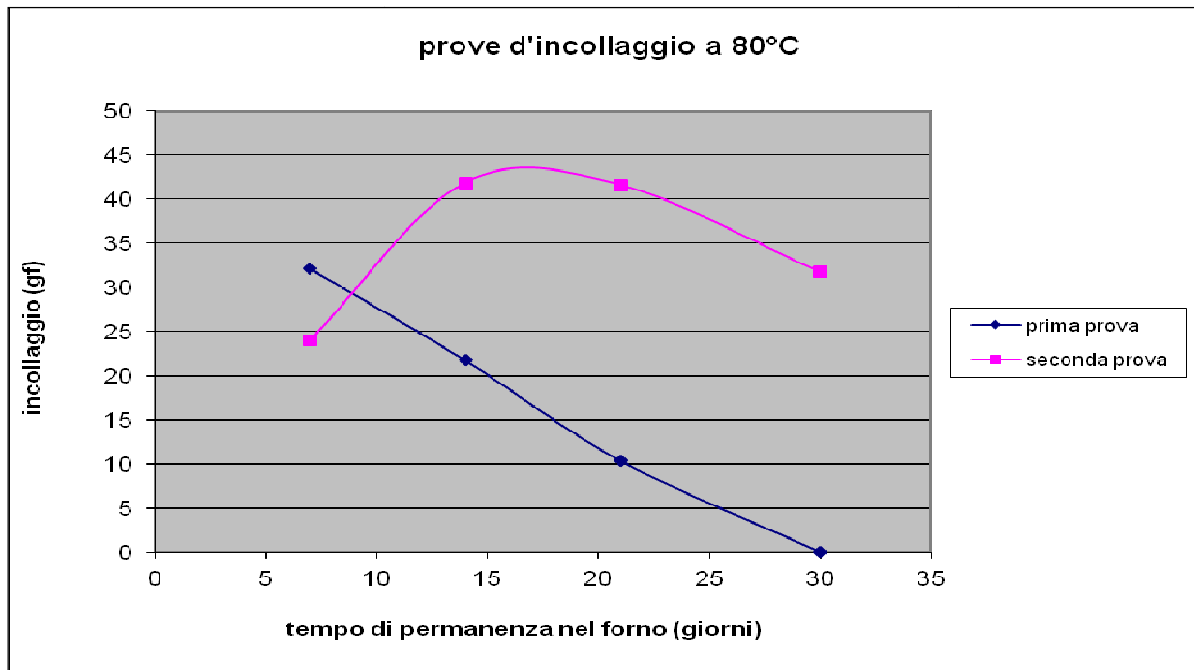


Figura 6.2. Confronto tra valori d'incollaggio medio condotti con una prima e con una seconda indagine sempre per la campagna sperimentale a 80°C.

Il massimo valore d'incollaggio in assoluto osservato per la campagna sperimentale condotta a 80°C è di 41,8523 gf osservabile solo nella seconda prova ma questa volta a 14 giorni d'invecchiamento. Si noti come la seconda prova non solo porta a valori di incollaggio massimo diverso da quelli visti durante la prima ma varia anche la condizione alla quale le condizioni massime si verificano (rispettivamente 41,8523 contro 32,18303 gf, 7 contro 14 giorni).

Capitolo 7

Invecchiamento termico a 120°C per 3 e 6 giorni.

Il capitolo sette tratta dell'invecchiamento termico che coinvolge la temperatura più alta sperimentata, per questa temperatura verranno indagati gli andamenti dell'incollaggio in funzione dei diversi tempi di soggiorno in forno, le condizioni e i valori di incollaggio massimo. Si indagherà sulla risposta del vetro liquido sotto queste condizioni. Si misurerà ancora sia il primo che il secondo evento d'incollaggio.

7.1. Campagna sperimentale a 120° per 3 e 6 giorni.

7.1.1. Primo evento d'incollaggio.

La gomma utilizzata per l'otturatore come tutte le gomme a base di NBR non è pensata per essere sottoposta a condizioni molto estreme per quanto concerne la temperatura di lavoro. Per completezza in quest'ultima campagna sperimentale si adotterà una temperatura limite per queste gomme pari a 120°C. Vista l'alta temperatura che si andrà ad adottare si è pensato di lasciare le valvole per tempi più brevi in forno, rispetto a quelle più sopra adottate, per non rischiare di avere delle condizioni che deteriorino troppo l'otturatore e che quindi si discostino di tanto dalle condizioni in cui solitamente esso lavora. Poiché per questa temperatura si sono osservati importanti valori d'incollaggio si è pensato anche in questo caso di verificare che il vetro liquido sia ancora una soluzione al problema riscontrato. A tale proposito si sono considerate due combinazioni differenti come meglio spiega la tabella 6.1.

tempo di permanenza in forno	temperatura del forno (°C)	valore medio d'incollaggio gf	sede trattata	otturatore trattato
3 giorni	120°C	67,75	No	No
6 giorni	120°C	10,42	No	No
3 giorni	120°C	0	No	Si
3 giorni	120°C	0*	Si	Si

Tabella 7.1. La tabella riassume tutte le condizioni di lavoro sperimentate per la campagna sperimentale a 120°C

È importante sapere che questa campagna sperimentale ha preceduto la prima cioè quella condotta a 80°C e con tempo di permanenza di 30 giorni. Da quest'ultima si era arrivati alla conclusione che tra le combinazioni da escludere ci dovesse essere anche la combinazione sede e otturatore trattati. Anche se per questa circostanza il vetro liquido applicato alla sede non ha dato instabilità è da ritenersi un rimedio non valido in quanto non soddisfa tutto il campo di temperature indagato. Mentre si vede ancora come la soluzione otturatore trattato e sede non trattata costituisca ancora un rimedio valido al fenomeno dell'incollaggio. Passando da tre a sei giorni l'incollaggio medio varia di tante decine di grammo forza più precisamente da circa 70 a circa 10

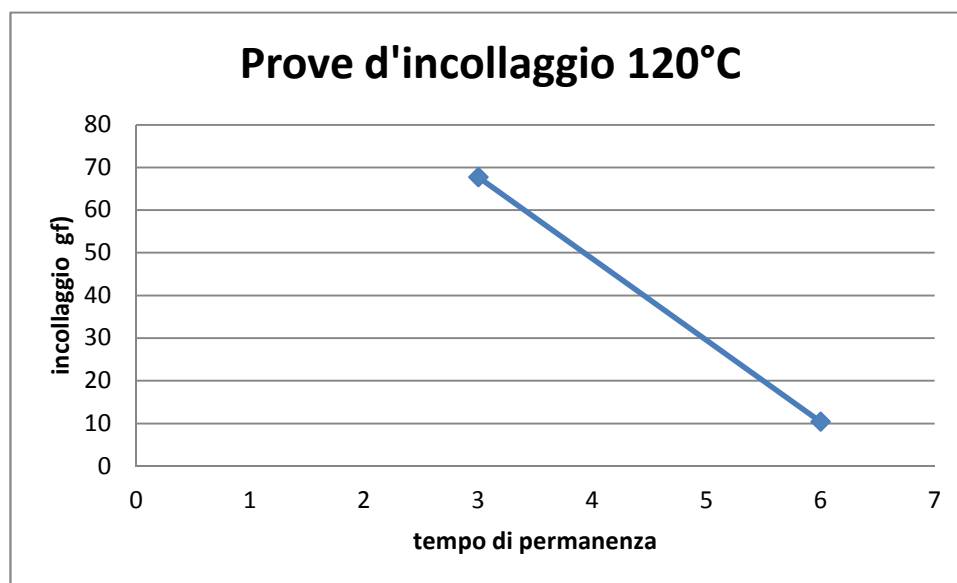


Figura 7.1. La figura rappresenta il comportamento medio d'incollaggio di ciascuna famiglia di valvole al che siano sottoposte a differenti tempi d'invecchiamento 3 e 6 giorni. Inoltre sintetizza il comportamento complessivo alla temperatura di 120°C. delle stesse. Tutto ciò per una prima ostruzione dell'otturatore.

L'andamento dimostrato all'aumentare del tempo di permanenza in forno è in accordo con gli altri andamenti d'incollaggio medio osservati nelle altre campagne sperimentali. Anche qui infatti si vede che all'aumentare del tempo di permanenza in forno l'incollaggio medio diminuisce.

7.1.2. Secondo evento d'incollaggio

Il massimo misurato durante il primo eventi d'incollaggio è di 67,74983 ma per scoprire se è anche il massimo assoluto per questa campagna sperimentale a 120°C si deve fare una seconda indagine.

tempo di permanenza in forno	temperatura del forno (°C)	valore medio d'incollaggio gf	sede trattata	otturatore trattato
3 giorni	120°C	72,46	no	no
6 giorni	120°C	36,99	no	no
3 giorni	120°C	0	no	si
3 giorni	120°C	0	si	si

Tabella 7.2. Secondo fenomeno d'incollaggio misurato dopo che le valvole sono state sottoposte alla seguente temperatura e tempo di invecchiamento termico di 120°C e 6 e 3 giorni rispettivamente. Seguito inoltre da un riposo di due settimane a temperatura ambiente.

Con la seconda indagine si è ancora constatato che le valvole a seguito di un riposo di due settimane a temperatura ambiente dimostrano un incremento nel valor medio d'incollaggio l'aumento è stato maggiore nella condizione in cui le valvole sono rimaste in forno per sei giorni.

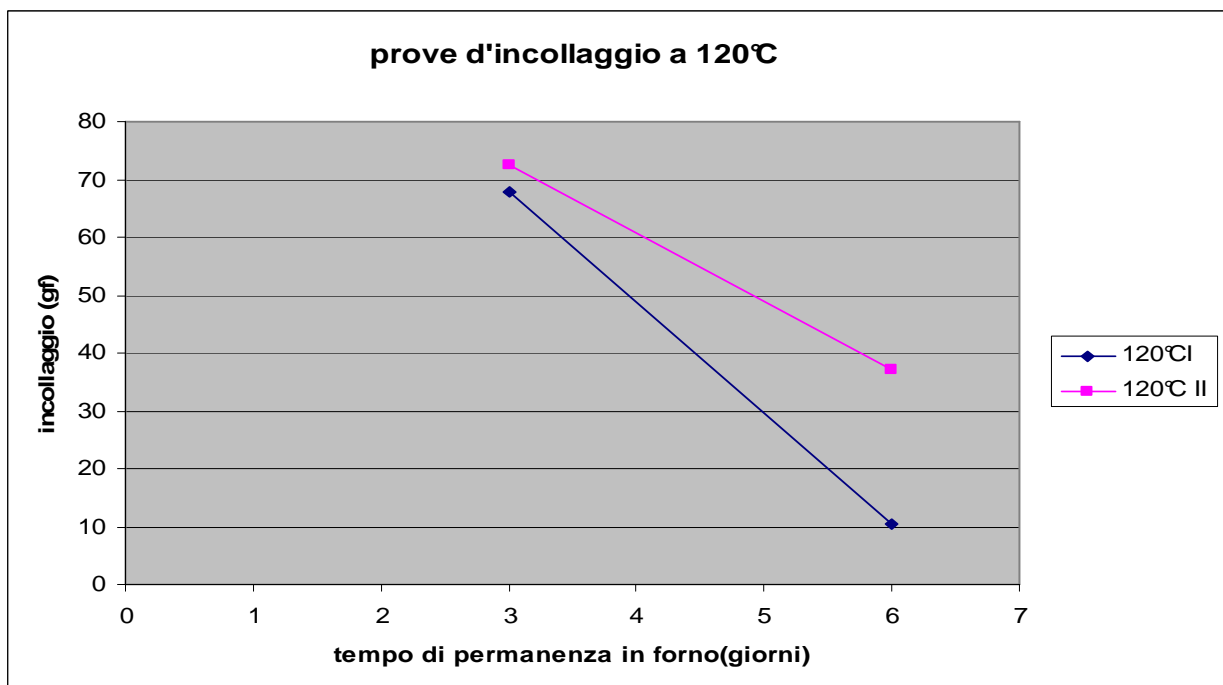


Figura 7.2. Confronto tra valori d'incollaggio medio condotti con una prima e con una seconda indagine sempre per la campagna sperimentale a 120°C per 3 e 6 giorni di permanenza in forno.

L'andamento dei valori medi anche per la seconda ostruzione segue una diminuzione allorché aumentiamo il tempo di permanenza in forno. Si nota come il valore massimo dimostrato non è più di 67,74983 ma di 72,4611 grammo forza e non è detto che se si fosse condotta una terza indagine non si sarebbe potuto trovare valori più alti.

Capitolo 8

Obiettivi raggiunti.

Si è ritenuto utile raccogliere in questo capitolo i risultati più importanti raggiunti e analizzarli nel complesso, sottolineare gli obiettivi raggiunti: andamento generale dell'incollaggio per ogni temperatura sperimentata in funzione del tempo di permanenza in forno, i massimi incollaggi misurati e le condizioni che l'hanno consentito.

8.1. Comportamento generale dell'incollaggio, massimi, trattamenti ottimali.

Uno degli obiettivi che c'eravamo prefissati di raggiungere era di ottenere l'andamento generale dell'incollaggio in funzione dei parametri d'invecchiamento. Un risultato inaspettato è stato quello di appurare che per ogni temperatura sperimentata il primo episodio d'incollaggio, cioè quello misurato senza aspettare le due settimane di riposo, diminuiva con il tempo di permanenza in forno. Questo andamento è stato un risultato inaspettato perché in teoria è noto che la gomma subisce maggiori cambiamenti in termini di assetto molecolare (densità di reticolazione) quanto più permane in forno ci si aspettava che poiché in generale la gomma diveniva più instabile questa instabilità si riflettesse anche sull'incollaggio fornendo valori importanti per tempi prolungati in forno. Al contrario gli episodi in cui l'incollaggio si è dimostrato maggiormente è per tempi minori di permanenza in forno. Durante i vari test condotti si ha avuto modo di constatare che l'incollaggio non è un fenomeno che si presenta solo ad una prima apertura dell'otturatore dalla sua sede, ma esso può verificarsi ancora dopo essa se si lasciano in uno stato di fermo a temperatura ambiente (in questo lavoro si sono lasciate per due settimane). Non solo ma globalmente il secondo episodio d'incollaggio si è dimostrato essere più consistente in termini di grammo forza misurati, a volte l'aumento dell'incollaggio misurato è stato anche del quadruplo rispetto al primo episodio. Quanto appena detto per il secondo episodio è vero eccetto per i tempi di permanenza in forno minimi infatti per essi il secondo episodio d'incollaggio era minore del primo. Mediamente però per ogni temperatura sperimentata l'andamento del secondo incollaggio dimostrava ancora un' andamento decrescente all'aumentare del tempo di permanenza anche se meno pronunciato e con più irregolarità rispetto al primo andamento. Per ogni temperatura e giorno indagato non si sono riportati i valori singoli d'incollaggio per ogni valvola ma si è considerato il valore medio dell'intero gruppo è importante sottolineare che però che i singoli valori sono molti diversi tra di loro. Per esempio nel caso della campagna sperimentale condotta a 100°C con tempo di permanenza in forno di 24 giorni si sono misurati i seguenti valori d'incollaggio 2, 7, 26, 50, 70 (gf.)

Nel corso delle sperimentazione si sono osservati interessanti episodi d'incollaggio, subito sotto sono tabulati i valori massimi per ciascuna temperatura indagata specificando per quale tempo di permanenza si è verificata questa condizione. Per primo verranno riportati i massimi valori d'incollaggio e i rispettivi tempi di permanenza in forno relativi alla prima apertura dell'otturatore dalla sua sede.

Tempo di permanenza in forno	Temperatura del forno (°C)	Incollaggio massimo (gf)
7 giorni	80°	32,18
6 giorni	100°	85,02
3 giorni	120°	67,75

Tabella8.1 Questa tabella riassume i valori massimi d'incollaggio e le condizioni, in termini di tempo di permanenza, per le quali per ciascuna temperatura indagata di 80, 100, 120 °C si è verificato il massimo. Questi sono riferiti al primo episodio d'incollaggio.

Per la temperatura di 80°C considerata tra tutti i tempi di permanenza in forno sperimentati quello tale da dare incollaggio massimo è stato di sette giorni mentre per le temperature di 100 e 120°C sono stati sei e tre giorni rispettivamente. Si tiene a precisare che entrambi i componenti utilizzati (sede e otturatori) in questo caso sono di tipo non trattati al vetro liquido. La condizione di massimo assoluto alla prima ostruzione si è dimostrato verificarsi per la temperatura di 100°C lasciando le valvole soggiornare in fono per sei giorni.

La tabella che seguirà ugualmente alla precedente mostra si i massimi valori d'incollaggio e i tempi di permanenza in forno che hanno soddisfatto questa condizione particolare ma si deve tener conto che i seguenti dati sono relativi alla seconda ostruzione dell'otturatore dalla sede. Dopo due settimane dalla prima ostruzione e dopo aver lasciato le valvole a riposo per due settimane si è verificato quanto segue.

Tempo di permanenza in forno	Temperatura del forno (°C)	Incollaggio massimo (gf)
14 giorni	80°	41,85
17 giorni	100°	91,06
3 giorni	120°	72,46

Tabella 8.2. Questa tabella riassume i valori massimi d'incollaggio e le condizioni, in termini di tempo di permanenza, per le quali per ciascuna temperatura indagata di 80, 100, 120 °C si è verificato il massimo. Questi sono riferiti al secondo episodio d'incollaggio

Le condizione di massimo per il secondo episodio d'incollaggio sono cambiate. Per la temperatura di 80°C considerata tra tutti i tempi di permanenza in forno sperimentati quello tale da dare incollaggio massimo è stato di 14 giorni mentre per le temperature di 100 e 120°C sono stati 17 e 24 giorni rispettivamente. La condizione di massimo assoluto alla seconda ostruzione si è dimostrata

verificarsi per la temperatura di 100°C lasciando le valvole soggiornare in fono per 17 giorni, quest'ultima condizione inoltre è l'incollaggio medio massimo misurato durante tutte le campagne sperimentali. Un altro importante obiettivo raggiunto è stato appurare che il trattamento al vetro liquido è effettivamente una soluzione all'incollaggio ma soltanto se ad essere trattato è l'otturatore e non la sede di chiusura. Pertanto si suppone che il vetro liquido adottato fosse adatto per i trattamenti di superfici in gomma mentre incompatibile alle superfici metalliche (sede è in lega di alluminio). Tuttavia si sono testati gli otturatori trattati al vetro liquido a temperature diverse d'invecchiamento da più basse 80°C a più alte 120°C, ma soprattutto sotto le condizioni che con gli otturatori standard si sono ottenuti i massimi incollaggi 100°C. Il risultato al quale si è giunto è che per qualsiasi temperatura d'invecchiamento considerata l'incollaggio non si verificava più al che si montavano in valvola otturatori trattati, come se il fitto nanofilm a base di silice riuscisse a contenere gli espulsi dalla gomma. Si può concludere che per il particolare *compound* di cui è fatta la gomma dell'otturatore il fenomeno dell'essudazione può essere oltrepassato con il trattamento al vetro liquido anche se non si tratta di risolvere il problema alla sorgente in quanto ciò varrebbe a dire cambiare quantità o qualità dei componenti che vengono utilizzati per il *compound*.

Conclusioni

Se una gomma da essudazione, in generale le conseguenze non sono molto gravi a meno che non si tratti di fenomeni estremi in cui vengono seriamente compromesse le proprietà meccaniche e la vita utile della gomma. Solitamente lo si vuole evitare più per motivi estetici, o perché modificandone la superficie va a compromettere il fattore di attrito della superficie stessa o ancora perché la superficie diviene appiccicosa. Nel nostro caso l'essudazione dell'otturatore in gomma a base NBR da origine al così detto sticking, infatti esso s'incolla alla sua sede di chiusura fatta in materiale metallico dimostrando una certa inerzia alla sua apertura. Il fenomeno dell'incollaggio si verifica dopo uno stazionamento prolungato dell'otturatore alla sua sede di chiusura: la valvola è installata in un' apparecchio poco utilizzato oppure essa giace in magazzino per un lungo periodo. Sono state ricreate diverse situazioni di stallo, in tempi accelerati, effettuando degli invecchiamenti termici e agendo diversamente su tempo e temperatura di forno. Infatti si sono pianificati ed effettuati le seguenti quattro condizioni:

1. Nella prima si sono lasciate le valvole ad invecchiare per 30 giorni a 80°C.
2. Nella seconda si sono poste le valvole a 100°C e sono stati fatti dei prelievi delle valvole dal forno in tempi differenti : 6, 12, 17, 24 giorni.
3. Nella terza si sono posti le valvole a 120°C e si sono lasciati per tempi differenti ma minori rispetto a quelli sopra citati.
4. Nella quarta si è sempre lavorato ad 80°C ma si è lasciato le valvole ad invecchiare in forno per tempi differenti: 7, 14, 21, 30 giorni.

Si è fatto tutto ciò per arrivare ad avere una idea del comportamento generale dell'incollaggio in funzione dei parametri d'invecchiamento tempi di permanenza e temperatura di forno. Ma soprattutto, uno degli scopi principali era arrivare ad individuare le condizioni d'invecchiamento tali per cui il fenomeno d'incollaggio risultasse massimo o comunque apprezzabile. Un'ulteriore obiettivo era quello di verificare se un trattamento al vetro liquido potesse essere una soluzione all'essudazione della gomma e di conseguenza all'incollaggio. Per raggiungere quest'ultimo obiettivo, nella prima campagna sperimentale si è lavorato soprattutto con componenti trattati al vetro liquido e durante esso si sono create diverse combinazioni in valvola, con ad esempio solo l'otturatore trattato o con sola la sede trattato o con entrambi i componenti trattati. Il risultato importante al quale si è giunto è che il fenomeno dell'incollaggio non si presentava più al che soltanto l'otturatore veniva trattato al vetro liquido, questo risultato è valido per il particolare vetro liquido utilizzato. Ciò è sicuramente merito del fitto nanofilm a base di silice che si è venuta a creare sulla superficie in gomma e che si è dimostrato capace di contenere gli espulsi. Logicamente prima di montare i pezzi in valvola si ha avuto cura di pulire bene i pezzi con del solvente e effettuare i trattamenti al vetro liquido che per l'otturatore si sono effettuati per semplice

immersione mentre per la sede con l'ausilio di una siringa sterile. Grazie alle rimanenti tre campagne sperimentali invece si è giunti ad ottenere l'andamento generale dell'incollaggio in funzione dei parametri d'invecchiamento. Per ogni temperatura sperimentata l'incollaggio diminuiva con il tempo di permanenza in forno le misure massime d'incollaggio per ognuna di esse si presentavano per tempi minimi di soggiorno in forno. Durante i vari test condotti si ha avuto modo di constatare che l'incollaggio non è un fenomeno che si presenta solo ad una prima apertura dell'otturatore dalla sua sede, ma esso può verificarsi ancora dopo essa se si lasciano le valvole in uno stato di fermo a temperatura ambiente (in questo lavoro si sono lasciate per due settimane). Non si pensava affatto che un secondo evento d'incollaggio potesse verificarsi in quanto non si credeva che a provocarlo fosse un' essudato appiccicoso ma un espulso della gomma che dava origine ad un sigillo secco. Non solo ma globalmente il secondo episodio d'incollaggio si è dimostrato essere più consistente in termini di grammo forza misurati, a volte l'aumento dell'incollaggio misurato è stato anche del quadruplo rispetto al primo episodio. Quanto appena detto per il secondo episodio è vero eccetto per i tempi di permanenza in forno minimi infatti per essi il secondo episodio d'incollaggio era minore del primo. Mediamente però per ogni temperatura sperimentata l'andamento del secondo incollaggio dimostrava ancora un' andamento decrescente all'aumentare del tempo di permanenza anche se meno pronunciato e con più irregolarità rispetto al primo andamento. Nel corso delle sperimentazione si sono osservati interessanti episodi d'incollaggio, subito sotto sono tabulati i valori massimi per ciascuna temperatura indagata specificando per quale tempo di permanenza si è verificata questa condizione. Per primo verranno riportati i massimi valori d'incollaggio e i rispettivi tempi di permanenza in forno relativi alla prima apertura dell'otturatore dalla sua sede.

Tempo di permanenza in forno	Temperatura del forno (°C)	Incollaggio massimo (gf)
7 giorni	80°	32,18
6 giorni	100°	85,02
3 giorni	120°	67,75

Tabella 8.1. Questa tabella riassume i valori massimi d'incollaggio e le condizioni, in termini di tempo di permanenza, per le quali per ciascuna temperatura indagata di 80, 100, 120 °C si è verificato il massimo. Questi sono riferiti al primo episodio d'incollaggio.

Dopo due settimane dalla prima ostruzione e dopo aver lasciato le valvole a riposo per due settimane a temperatura ambiente si è verificato quanto segue.

Tempo di permanenza in forno	Temperatura del forno (°C)	Incollaggio massimo (gf)
14 giorni	80°	41,85
17 giorni	100°	91,06
3 giorni	120°	72,46

Tabella 8.2. Questa tabella riassume i valori massimi d'incollaggio e le condizioni, in termini di tempo di permanenza, per le quali per ciascuna temperatura indagata di 80, 100, 120 °C si è verificato il massimo. Questi sono riferiti al secondo episodio d'incollaggio.

La condizione e il massimo valore d'incollaggio in assoluto, per la prima apertura, è rispettivamente 100° a 6 giorni di permanenza in forno e circa 85 gf, mentre quello di seconda apertura è sempre a 100°C ma a 17 giorni con un valore di circa 91 gf. Questi risultati di massimo possono essere presi come riferimento per la messa a punto di una specifica. Per misurare l'incollaggio si è pensato di utilizzare lo strumento solitamente impiegato per le prove di trazione e compressione anche se qui lo scopo non è la caratterizzazione del materiale analizzato. In questo caso lo strumento è stato utilizzato per ricreare l'apertura e chiusura della valvola monitorandone le forze in gioco. Al fine di misurare l'incollaggio si sono eseguite due prove per ciascuna valvola considerata: la prova d'incollaggio e la prova di verifica eseguite in ordine. Per ciascuna di essa si è simulato l'apertura e chiusura della valvola e si è ottenuto un grafico carico (sull'asse delle ordinate espresso in gf) corsa (sull'asse delle ascisse espresso in mm). La forza necessaria per aprire la valvola in condizioni di non sticking deve vincere solamente la resistenza della molla in genere è dell'ordine di 200 (gf). Invece in caso in cui la valvola risulta incollata essa risulterà maggiorata di un certo valore che nel grafico ,carico contro corsa, è tipicamente contraddistinta da un picco in prossimità della zona d'apertura. Il valore d'incollaggio è dato dalla differenza tra il picco massimo ottenuto dalla prova d'incollaggio meno quello ottenuto dalla prova di verifica.

Per completezza si era tentato di caratterizzare l'essudato, ma nonostante le analisi al FTIR e al SEM condotte sulle superfici di otturatori che maggiormente avevano dato incollaggio non si è riusciti nel intento. Un importante indagine futura potrebbe concentrarsi sulla natura degli espulsi così da poter eventualmente rivedere il *compound* della gomma dell'otturatore.

Bibliografia.

Roger Brown, 2002, Handbook of Polymer Testing, United Kingdom ,Rapra Technology Limited

Andrew Ciesielski, 1999, An Introduction to Rubber Technology ,. United Kingdom, Rapra Technology Limited

Alan N. Gent, 2001, Engineering with Rubber How to Design Rubber Components, 2nd Edition, New Jersey, Hanser,

Minna Hakkarainen Ann-Christine Albertsson & Sigbritt Karlsson, 2003, "Migration and emission of plasticizer and its degradation product during thermal aging of Nitrile rubber", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization, Department of Polymer Technology, Royal Institute of Technology , Stockholm, Sweden, 8, 279-293.*

Siti web

<http://www.sitgroup.it/>

http://www.hallstar.com/techdocs/The_Characterization_and_Causes_of_Bloom.pdf