

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

*Corso di laurea triennale in Ingegneria dei Materiali*



Previsione di vita utile di guarnizioni in HNBR e in sughero-gomma  
tramite i modelli di Arrhenius e Williams-Landel-Ferry

*Relatore:* Prof.ssa Brusatin Giovanna

*Laureanda:* Ferigo Laura  
matricola N. 579347 /IR

A.A. 2010/2011

# SOMMARIO

INTRODUZIONE.....	3
CAPITOLO 1 .....	5
MATERIALI ANALIZZATI.....	5
1.1. NBR.....	5
1.2. HNBR.....	6
1.3. SUGHERO-GOMMA.....	7
CAPITOLO 2 .....	9
CAMPAGNA SPERIMENTALE.....	9
2.1. CARATTERIZZAZIONE DEI COMPONENTI.....	9
2.2. SET.....	10
2.3. METODO DI ARRHENIUS.....	11
2.4. METODO DI WILLIAMS-LANDEL-FERRY .....	13
CAPITOLO 3 .....	17
CARATTERIZZAZIONE DI COMPONENTI IN GOMMA HNBR .....	17
3.1. PEZZI E MESCOLE UTILIZZATI.....	17
3.2. RISULTATI .....	18
3.2.1. CURVE DI COMPRESSION SET E TENSION SET .....	18
3.2.2. PREVISIONE DELLA VITA UTILE CON IL MODELLO DI ARRHENIUS ...	23
3.2.3. PREVISIONE DI VITA UTILE CON IL MODELLO DI WILLIAMS-LANDEL-FERRY .....	24
3.2.4. CONFRONTO TRA LA PREVISIONE DI ARRHENIUS E QUELLA WLF.....	27
CAPITOLO 4 .....	31
CARATTERIZZAZIONE DI GUARNIZIONI IN SUGHERO-GOMMA.....	31
4.1. PEZZI UTILIZZATI.....	31
4.2. RISULTATI .....	32
4.2.1. CURVE DI COMPRESSION SET .....	33
4.2.2. PREVISIONE DELLA VITA UTILE CON IL MODELLO DI ARRHENIUS ...	34
4.2.3. PREVISIONE DELLA VITA UTILE CON IL MODELLO DI WILLIAMS-LANDEL-FERRY.....	35
4.2.4. CONFRONTO TRA LA PREVISIONE DI ARRHENIUS E QUELLA WLF.....	36
4.3. CONFRONTO CON NBR.....	37
CONCLUSIONE.....	39
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	41

## INTRODUZIONE

Ho svolto il mio tirocinio presso l'azienda SIT la Precisa, azienda padovana leader mondiale nella produzione di valvole multifunzionali per il controllo, la regolazione e la sicurezza degli apparecchi alimentati a gas (caldaie, stufe, caminetti, scaldabagni, apparecchi per il catering, ecc.); l'azienda ha filiali tecnico-commerciali e stabilimenti produttivi in ogni parte del mondo e, grazie alle certificazioni ricevute, è da oltre quarant'anni che vede riconosciuto il proprio impegno [1].

Sono stata inserita all'interno del laboratorio R&D dove ho iniziato a lavorare su elastomeri impiegati per guarnizioni e membrane con funzione di tenuta gas. Per questi pezzi è richiesta una vita utile di 15 anni, quindi c'è la necessità di avere un modello previsionale che permetta di determinare la vita utile dei materiali in tempi brevi, simulando quanto avverrebbe in tempi lunghi alle reali condizioni di esercizio.

A questo scopo ho condotto due campagne sperimentali (analoghe per quanto riguarda il procedimento di analisi, ma diverse per quanto riguarda i materiali) di caratterizzazione di componenti utilizzati in controlli multifunzionali; nella prima campagna, descritta nel dettaglio nel capitolo 3, sono stati analizzati dei giunti in HNBR, mentre nella seconda, descritta nel capitolo 4, sono state analizzate delle guarnizioni in sughero-gomma. In entrambe le campagne, i componenti sono stati caratterizzati prima di un invecchiamento termico, descritto nel paragrafo 2.1, e dopo diversi tempi di esposizione al fine di determinare, per ciascuna temperatura di esposizione, la legge che lega il degrado delle caratteristiche del materiale con il tempo; il parametro meccanico considerato per descrivere questo peggioramento è il set, che corrisponde alla deformazione subita dal materiale, affrontato nel paragrafo 2.2. L'obiettivo comune delle campagne sperimentali era la modellazione della vita utile mediante l'applicazione dei metodi di Arrhenius e di Williams-Landel-Ferry, descritti nei paragrafi 2.3 e 2.4. Nella campagna sui giunti in HNBR sono state analizzate tre mescole, differenti tra loro per il tipo di compound e per la durezza, e i risultati dell'analisi hanno portato a definire la mescola che ha una previsione di vita utile migliore nel caso dell'analisi del compression set e del tension set. Nella campagna sul sughero-gomma i risultati ottenuti dall'analisi sono stati utilizzati per un confronto con dei dati di una campagna effettuata in precedenza riguardanti un altro materiale, l'NBR, che viene usato per lo stesso tipo di

guarnizioni; da questo confronto si è potuto dire quale materiale è più performante in termini di resistenza all'invecchiamento e se il materiale usato fin'ora nelle valvole SIT, cioè l'NBR, è quello migliore oppure se conviene valutare l'impiego del sughero-gomma anche in altre guarnizioni.

# CAPITOLO 1

## MATERIALI ANALIZZATI

In questo primo capitolo verranno illustrate le principali caratteristiche e proprietà dei materiali coinvolti nel lavoro di analisi.

Nel primo paragrafo verrà descritto brevemente l’NBR, per il quale sono stati utilizzati dei dati di una campagna sperimentale precedente; nel secondo paragrafo si tratterà dell’HNBR, mentre nel terzo del sughero-gomma. Su questi ultimi due materiali verrà concentrato il lavoro di caratterizzazione, che verrà descritto nel dettaglio nei capitoli successivi.

### 1.1. NBR

La gomma nitrile, detta anche buna N, è un co-polimero tra butadiene e acrilonitrile in cui l’acrilonitrile ha un contenuto variabile tra il 20 e il 50%.

Le proprietà di questo elastomero sono molteplici. Prima fra tutte è importante la sua capacità di resistere al rigonfiamento quando posto in olii, combustibili e sostanze simili; l’NBR è, infatti, usato come o-ring in sistemi idraulici, tubi flessibili, guarnizioni in pompe per combustibili, ecc. Inoltre, l’NBR ha una buona resistenza all’ossidazione e all’abrasione, ma ha una scarsa elasticità alle basse temperature [2]. La temperatura di utilizzo è compresa tra i -30°C e i +125°C, mentre per usi a temperature più elevate si deve ricorrere ad un altro elastomero, l’HNBR, di cui si tratterà nel paragrafo 1.2.

La struttura dell’NBR è illustrata in figura 1.

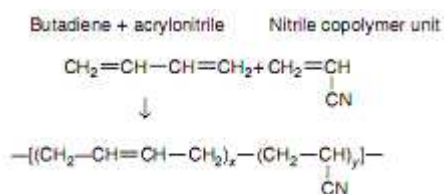


Figura 1-Struttura dell’NBR [8].

A causa della presenza di legami insaturi nelle catene di butadiene, la resistenza ambientale dell’NBR non è soddisfacente e questo lo rende suscettibile all’attacco da parte di ossigeno ed ozono; per questo motivo, a volte si ricorre all’idrogenazione portando alla formazione di un

altro polimero, chiamato HNBR.

## 1.2. HNBR

L'HNBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber) è un elastomero relativamente nuovo, avendo fatto la sua prima comparsa nel 1984 [5]. Si tratta di una speciale classe di gomma nitrile NBR che è stata idrogenata per eliminare parte dei legami insaturi presenti nel butadiene, così da rendere meno reattivo il materiale; in questo modo si migliora la resistenza al calore e all'invecchiamento, mantenendo quella ai fluidi e ai prodotti chimici (proprietà, quest'ultima, che migliora con l'aumento del contenuto di acrilonitrile ACN).

La formazione dell'HNBR, conseguenza dell'idrogenazione dell'NBR, è illustrata nella figura 2.

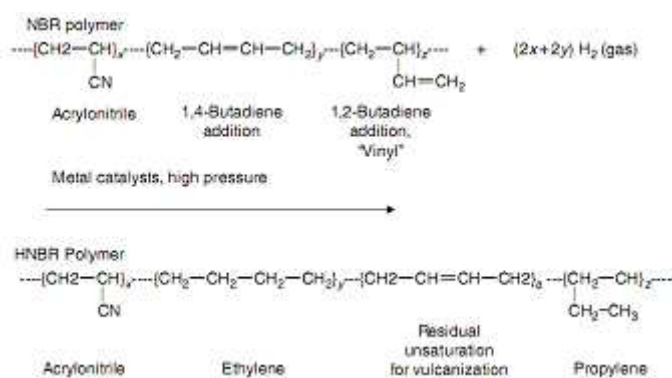


Figura 2-Formazione dell'HNBR.

Il polimero che si ottiene è un tetrapolimero composto da acrilonitrile, etilene formato dall'idrogenazione dei segmenti 1,4 del butadiene, propilene formato dall'idrogenazione dei segmenti 1,2 del butadiene e butadiene. Generalmente rimane qualche residuo di insaturazione dopo la reazione catalitica di idrogenazione, in modo da lasciare dei siti per la vulcanizzazione dello zolfo o del perossido; la reazione catalitica di idrogenazione non riguarda il triplo legame del gruppo acrilonitrile. Ad ogni modo, l'insaturazione residua nell'HNBR è solitamente molto inferiore rispetto a quella dell'NBR iniziale [8].

L'HNBR ha una buona resistenza meccanica e all'abrasione, ma ha costi maggiori rispetto all'NBR, quindi viene utilizzata solo se è richiesta una resistenza alle alte temperature, potendo essere utilizzato fino a 150°C.

Questo elastomero viene impiegato nei più svariati campi applicativi in cui si richiedano elevate proprietà meccaniche di resistenza all'abrasione e agli agenti chimici. I settori di impiego più comuni sono: perforazioni petrolifere (oil drilling); guarnizioni statiche o

dinamiche per olii motore, per circuiti frenanti e per aria condizionata; cavi; giranti per pompe; cinghie di trasmissione; guarnizioni gas [5,8].

### **1.3. SUGHERO-GOMMA**

È noto che il sughero, corteccia della quercia da sughero, è un prodotto naturale dalle numerose proprietà: è elastico, impermeabile all'acqua e al gas; inoltre, è un buon isolatore di calore, rumore, vibrazioni e corrente elettrica.

Il sughero-gomma unisce la compressibilità del sughero alle caratteristiche di flessibilità della gomma per ottenere un materiale di sigillamento eccellente.

Si tratta di un materiale di alta qualità realizzato con granella di sughero fine e gomma, che nel caso analizzato in questo lavoro è NBR, adatto a molti impieghi tecnici dove è richiesta una buona affidabilità, come può essere, ad esempio, nelle guarnizioni di tenuta e altre funzioni in vari settori, quali: motoristico di auto e moto, pompe, flange, valvole, radiatori, apparecchiature per benzina, industrie elettromeccaniche, aeronautiche, navali, etc. [10,11].

Purtroppo per questo materiale sono disponibili poche informazioni perché il suo utilizzo è abbastanza recente.





## **CAPITOLO 2**

### **CAMPAGNA SPERIMENTALE**

Prima di analizzare nel dettaglio le campagne sperimentali effettuate su componenti in gomma HNBR e in sughero-gomma, è utile descrivere sia in che cosa consiste una caratterizzazione di un componente, sia quali sono i parametri e i modelli di previsione di vita utile utilizzati in questo lavoro di analisi.

Nella prima parte del capitolo sarà trattata la caratterizzazione dei componenti, partendo dalla descrizione di una prova di invecchiamento termico ed arrivando alla definizione del parametro set, utilizzato per determinare la relazione tra il degrado termico di un materiale e il tempo. Nella seconda parte del capitolo, invece, saranno descritti i modelli di Arrhenius e di Williams-Landel-Ferry, utilizzati per la previsione di vita utile dei materiali caratterizzati nelle due campagne sperimentali condotte in questo lavoro.

#### **2.1. CARATTERIZZAZIONE DEI COMPONENTI**

Obiettivo della campagna sperimentale è la modellazione della vita utile dei componenti. Per avere una buona descrizione del corretto funzionamento della tenuta di un componente, e quindi della valvola, sono necessari da un lato un parametro meccanico, visto che la tenuta è assicurata quando tra la guarnizione e il coperchio viene esercitata una forza, dall'altro un modo per accelerare l'invecchiamento termico, così da poter simulare in tempi brevi quello che nelle reali condizioni di esercizio avviene in tempi lunghi.

Per quanto riguarda l'invecchiamento accelerato, esistono due modelli che solitamente vengono utilizzati per gli studi di previsione di vita utile: il modello di Arrhenius e quello di Williams-Landel-Ferry, che verranno trattati nel dettaglio nei paragrafi 2.3 e 2.4.

Per quanto riguarda, invece, i parametri meccanici, quelli disponibili sono il rilassamento e il set; il primo sarebbe quello più corretto da utilizzare, ma poiché è anche quello più difficile da gestire sperimentalmente, si preferisce usare il set, che è quello a cui, tradizionalmente, l'industria ha fatto riferimento.

Per poter definire il parametro set, che verrà descritto nel paragrafo 2.2, è necessario conoscere lo spessore dei componenti; la loro caratterizzazione, quindi, consisterà nella

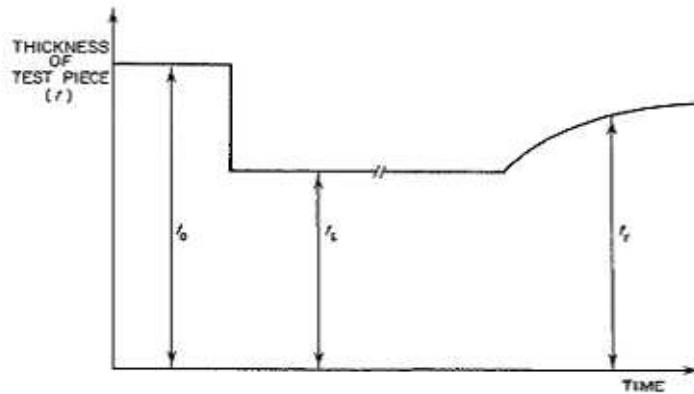
misurazione di spessori in determinati punti, con l'ausilio di un comparatore millesimale, e di diametri, utilizzando delle spine calibrate. Queste misure vengono effettuate prima di un invecchiamento termico e dopo diversi tempi di esposizione, in modo da determinare, per ciascuna temperatura di esposizione, la legge che lega il degrado dello spessore con il tempo. La prova di invecchiamento termico consiste nell'esporre i provini ad almeno tre temperature (nel caso specifico 60, 80 e 100°C), in modo tale da poter determinare, per estrapolazione, con adeguata accuratezza il valore limite; ogni temperatura ha ripetibilità 3, in pratica servono tre pezzi per avere un punto sperimentale (che sarà, quindi, una media). Ad intervalli predeterminati i provini vengono estratti dal forno e valutati per la proprietà di interesse (in questo caso, lo spessore); i risultati, poi, vengono riportati in un grafico proprietà/tempo. Mediante interpolazione si ricavano i valori del tempo per l'ottenimento del limite desiderato. Riportando tale valore (in forma logaritmica) in un grafico in funzione della temperatura si ricava la retta passante per i tre punti, da cui, per estrapolazione, si ricava il valore limite di temperatura al tempo prefissato [6].

Dopo aver estratto i componenti dal forno, si continua a misurare gli spessori fino a quando si raggiunge una certa stabilità; a quel punto si calcolano i compression set e i tension set per ogni componente, secondo la definizione che verrà data nel paragrafo 2.2, e si applicano i modelli di Arrhenius e di Williams-Landel-Ferry per stimare la vita utile dei materiali in funzione delle temperature di esercizio.

## **2.2. SET**

Il set riflette l'abilità di un materiale a tornare al suo spessore di partenza in seguito all'applicazione di uno stato di compressione o di trazione prolungato nel tempo; nel primo caso si parla di compression set, mentre nel secondo di tension set; questo parametro corrisponde, quindi, alla deformazione permanente subita dal materiale.

Il test che viene utilizzato per la determinazione di questa proprietà consiste nella misurazione dello spessore iniziale del provino, nella successiva applicazione dello stato di compressione o di trazione per un determinato periodo di tempo ed infine, dopo la rimozione della deformazione, nella determinazione dell'andamento dello spessore in funzione del tempo [4]. Nella figura 3 è illustrato l'andamento, nel caso del compression set, dello spessore in funzione del tempo.



**Figura 3-Andamento dello spessore in funzione del tempo (caso del compression set).**

Il set è definito in termini percentuali e può essere espresso in funzione della deformazione applicata o in funzione dello spessore iniziale; in generale, si determina con la seguente espressione:

$$Set = \frac{t_0 - t_r}{t_0 - t_s} \times 100\%$$

Dove:

- $t_0$  = spessore iniziale;
- $t_r$  = spessore misurato dopo il tempo di recupero;
- $t_s$  = spessore assunto durante la deformazione.

Se  $t_0 = t_r$  ( $set = 0\%$ ) lo spessore misurato dopo il tempo di recupero è uguale allo spessore iniziale, quindi non c'è alcuna deformazione permanente; invece, se  $t_r = t_s$  ( $set = 100\%$ ) lo spessore misurato dopo il tempo di recupero è pari allo spessore assunto durante la compressione o la trazione, quindi si ha la massima deformazione permanente.

Misurando il set dopo invecchiamento accelerato in forno a diverse temperature si può controllare il comportamento in esercizio del componente, in modo da poterne determinare le prestazioni di tenuta e la vita utile.

L'utilità dell'analisi del set sta nel fatto che, stabilito il valore massimo di deformazione accettabile, si ottiene il tempo necessario per raggiungere questo valore alle diverse temperature.

### **2.3. METODO DI ARRHENIUS**

Il modello di Arrhenius è un metodo di previsione del comportamento a lungo termine di un materiale ed è, solitamente, il primo modello che si applica agli effetti della temperatura sulla

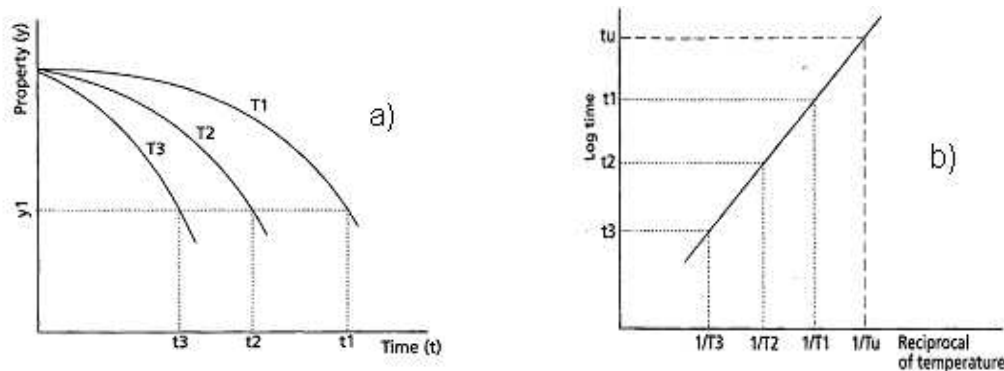
degradazione.

È noto che le materie plastiche esposte al calore possono essere soggette a diversi tipi di cambiamento sia fisici sia chimici. La severità del trattamento, intesa sia come tempo sia come temperatura di esposizione, è causa del tipo e del livello della degradazione che ha luogo; come conseguenza si ha che lunghi periodi di esposizione sono generalmente causa di degradi, con progressiva variazione delle proprietà fisico-meccaniche, anche se non necessariamente un materiale plastico si deteriora se esposto alle alte temperature [6].

Il modello di Arrhenius descrive il fenomeno dell'invecchiamento accelerato, che consiste nell'accelerare i cambiamenti chimico-fisici del materiale esponendolo a temperature più alte di quelle di esercizio in modo da simulare, in tempi brevi, il degrado che lo stesso materiale manifesterebbe se esposto per tempi lunghi alle reali condizioni di utilizzo. Le temperature scelte per i test non devono innescare meccanismi di invecchiamento diversi da quelli originati dalle condizioni di servizio o, comunque, non ne devono modificare il decorso perché ciò potrebbe provocare un danno diverso da quello che si avrebbe nel pezzo in esercizio.

Le diverse normative esistenti sull'argomento definiscono la temperatura limite (estrapolata) in funzione del tempo, intesa come la più alta temperatura alla quale la materia plastica può sottostare, per un determinato periodo di tempo, prima che venga raggiunto un prefissato valore critico di una proprietà opportunamente scelta. Queste normative si basano sull'assunzione che esista una relazione lineare tra il logaritmo del tempo previsto per produrre la variazione voluta e il reciproco della temperatura assoluta.

Per estrapolare un tempo di vita utile, è necessario conoscere l'andamento delle curve per le proprietà del materiale in funzione del tempo in diverse condizioni sperimentali; un esempio è illustrato nella figura 4.a).



**Figura 4-a) Andamento della proprietà in funzione del tempo; b) Andamento del tempo di cedimento in funzione della temperatura.**

Partendo dalla legge di Arrhenius  $K = A \times e^{-\frac{E^*}{RT}}$

Con:

- K = velocità specifica di reazione;
- E\* = energia di attivazione;
- R = costante dei gas;
- T = temperatura assoluta;
- A = fattore di frequenza (costante).

Si può ottenere un'altra relazione:  $\ln K = \ln A - \frac{E^*}{RT}$

Se poniamo  $y = \ln K$ ,  $x = \frac{1}{T}$ ,  $c = -\frac{E^*}{R}$ ,  $d = \ln A$  otteniamo l'equazione di una retta:

$$y = cx + d .$$

Le variazioni del valore numerico della proprietà prescelta vengono determinate in funzione del tempo a una determinata temperatura (grafico di figura 4.a)); il raggiungimento del valore di soglia dà il tempo di cedimento a quella specifica temperatura [6]. A questo punto si riportano i tempi di cedimento in un grafico in funzione degli inversi delle temperature di esposizione (figura 4.b) e si interpolano i punti con una retta. Dall'equazione di questa retta ottenuta, si trovano i valori di c e d dell'equazione di Arrhenius ricavata in precedenza.

Con il modello di Arrhenius, quindi, grazie ad un'estrapolazione, si può, da un lato, predire un cambiamento della proprietà y dopo un dato tempo alla temperatura di esercizio e, dall'altro, trovare una temperatura più alta alla quale si può ottenere lo stesso grado di cambiamento in un tempo più corto e sperimentalmente più accessibile. L'estrapolazione è tanto più valida quanto più i test accelerati sono condotti per periodi lunghi e quanto più vasto è l'intervallo di temperature in cui si conosce l'andamento della proprietà y.

I limiti del modello di Arrhenius sono essenzialmente tre [3]:

- Incertezza dal punto di vista statistico, dovuta alla qualità e alla quantità dei risultati;
- Livello di validità della correlazione tra le condizioni del test e quelle reali di servizio;
- Bontà della procedura di estrapolazione.

## 2.4. METODO DI WILLIAMS-LANDEL-FERRY

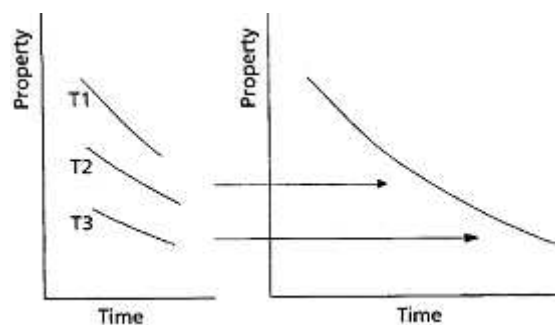
Il secondo modello utilizzato nelle campagne sperimentali è quello di Williams-Landel-Ferry, di cui tratta questo paragrafo.

Questo metodo si presta alla previsione della vita utile dei polimeri quando i meccanismi di degrado sono regolati da processi viscoelastici. Per le applicazioni dove il materiale polimerico è sottoposto a sforzo continuo è importante conoscere come si comporta nell'arco di un lungo periodo di tempo di sollecitazione. Il periodo di tempo può essere tale, mesi o anni, da non permettere un'effettiva sperimentazione di laboratorio. In questo caso, quindi, ci si basa sul principio di sovrapposizione tempo-temperatura, secondo il quale il comportamento a lungo termine può essere valutato misurando il valore di una proprietà, che nel caso in esame è la deformazione residua, a temperature diverse per un periodo di tempo breve ed estendendo i valori delle misure a tempi più lunghi.

Le curve ottenute da ciascuna prova a temperatura costante possono essere combinate per dare una curva maestra a una temperatura di riferimento facendo scorrere orizzontalmente tutte le curve lungo l'asse del tempo di un fattore  $a_T$ ; il procedimento di costruzione della curva maestra è illustrato nella figura 5.

Il fattore di spostamento  $a_T$  è definito come il rapporto tra il tempo reale impiegato per raggiungere un particolare valore della proprietà a una certa temperatura e il tempo,  $t_R$ , nel quale viene raggiunto lo stesso valore della proprietà nella curva maestra:  $a_T = \frac{t}{t_R}$ . Secondo

il principio di sovrapposizione tempo-temperatura, infatti, il valore di una proprietà che si ha ad una temperatura  $T$  e un tempo  $t$  è pari al valore che si ha alla temperatura  $T_R$  e al tempo  $t_R$ ; nel caso specifico qui analizzato si ha  $CS(T, t) = CS(T_R, t_R)$  [7].



**Figura 5-Costruzione della curva maestra.**

Per un polimero amorfo, la curva che descrive la dipendenza dalla temperatura del fattore di spostamento  $a_T$  è l'equazione di Williams-Landel-Ferry (WLF) e ha la forma generale:

$$\log(a_T) = \frac{-c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)}$$

Le costanti  $c_1$  e  $c_2$  si trovano dalla formulazione matematica, avendo almeno tre curve riportate tutte alla curva maestra. Note  $c_1$  e  $c_2$ , l'equazione WLF può essere usata per ricavare  $a_T$  per altre temperature di interesse, per le quali non si hanno dati sperimentali.

Il metodo di Williams-Landel-Ferry, basandosi sul principio di sovrapposizione tempo-temperatura, dovrebbe essere usato con cautela perché l'aumento di temperatura potrebbe provocare dei cambiamenti nel materiale, come la cristallizzazione o il rilassamento delle tensioni di fabbricazione, che influiscono sul comportamento meccanico in modo irreversibile ed inaspettato [9].

Lo svantaggio di questo metodo è che più ci si allontana dall'intervallo di temperature entro cui si trovano le curve sperimentali, meno la previsione sarà accurata.





## CAPITOLO 3

### CARATTERIZZAZIONE DI COMPONENTI IN GOMMA HNBR

Nel capitolo 2 è stata descritta una campagna sperimentale dal punto di vista generale e sono stati descritti il parametro set e i modelli che vengono usati per un'analisi di previsione di vita utile. In questo capitolo si analizzerà nel dettaglio la campagna di caratterizzazione che riguarda componenti in gomma; nel primo paragrafo verranno descritti i pezzi caratterizzati e le tipologie di mescole che li costituiscono, mentre nella seconda parte del capitolo si discuteranno i risultati ottenuti e si confronteranno le previsioni ricavate con i modelli di Arrhenius e Williams-Landel-Ferry.

#### 3.1. PEZZI E MESCOLE UTILIZZATI

I componenti in gomma caratterizzati in questa campagna sono dei giunti flessibili in HNBR usati in valvole per i controlli meccanici, in particolare per la modulazione aria/gas, destinate a sistemi di riscaldamento domestico.

Tre sono le mescole caratterizzate in questa campagna sperimentale: HNBR 70Sh (compound giallo), HNBR 60Sh (compound nero) e HNBR 75Sh (compound nero); queste mescole si differenziano sia per il compound sia per le durezze, quindi per le loro caratteristiche di deformabilità plastiche (maggiore il valore di durezza, minore la deformabilità). Scopo del lavoro di analisi è quello di trovare la mescola con la migliore previsione di vita utile, cioè quella che, secondo i modelli di Arrhenius e WLF, potrebbe essere utilizzata per un periodo di tempo maggiore in determinate condizioni di temperatura.

Nel paragrafo 2.1 si è già accennato al fatto che una caratterizzazione consiste nella misurazione di spessori, effettuata utilizzando un comparatore millesimale, oppure di diametri, utilizzando delle spine calibrate. Nella figura 6 sono indicati i punti di misurazione sui giunti flessibili: nella figura a) sono indicati i punti in cui viene misurato lo spessore, mentre nella figura b) è indicato il foro, in cui viene inserito il perno di un bilanciere, di cui si misura il diametro.

Seguendo la procedura di analisi descritta al capitolo 2, invecchiamento termico, calcolo del parametro set e applicazione dei modelli per la previsione della vita utile, si può arrivare a

dire qual è la mescola migliore da utilizzare. I risultati grafici e numerici sono raccolti e descritti nel paragrafo 3.2.

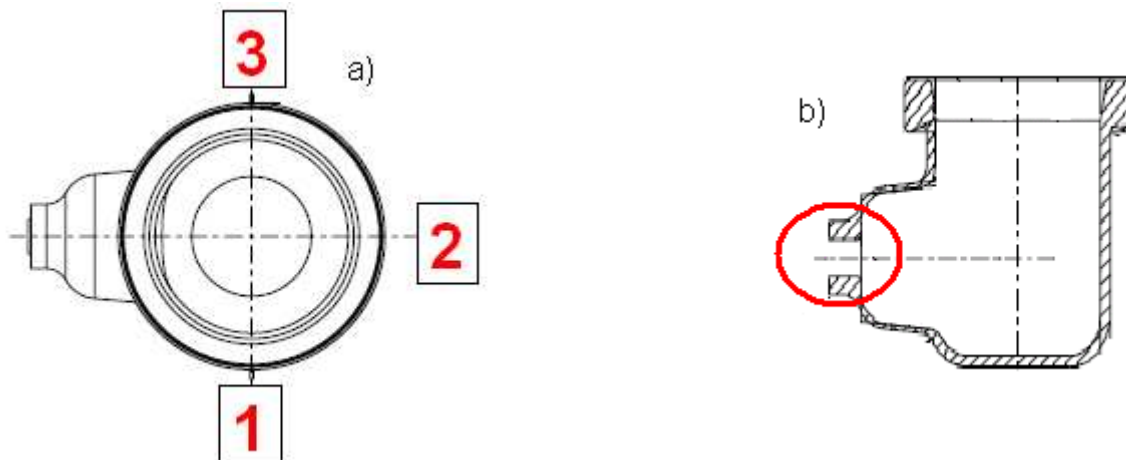


Figura 6-a) Punti di misurazione dello spessore; b) Diametro misurato.

## 3.2. RISULTATI

In questo paragrafo vengono raccolte sia le curve di compression set e di tension set, per le tre mescole, sia le curve di previsione dei metodi di Arrhenius e WLF; inoltre vengono raccolti i risultati numerici di previsione per determinate temperature. In questo modo si può avere un confronto sia dal punto di vista grafico sia dal punto di vista numerico.

### 3.2.1. CURVE DI COMPRESSION SET E TENSION SET

Nella figura 7 viene illustrato l'andamento del compression set in funzione del tempo per le tre diverse temperature di prova, nel caso dell'HNBR 70Sh (compound giallo); si nota che, al crescere della temperatura di esposizione, aumenta il livello di degrado dei componenti, in altre parole diminuisce lo spessore recuperato.

Inoltre, si può osservare che tutte le curve hanno un andamento crescente col tempo; quindi si può dedurre che più a lungo il componente è esposto alle temperature di invecchiamento, minore è lo spessore che riesce a recuperare.

Da questo grafico, stabilito il valore massimo di deformazione accettabile, che nel caso dell'HNBR è stato fissato 85%, si ottiene il tempo necessario per raggiungere questo valore alle diverse temperature:

$$CS\% = a \ln(t) + b \longrightarrow t = \exp\left[\frac{85 - b}{a}\right].$$

Nel grafico si nota che il valore 85% non viene raggiunto nei tempi di analisi considerati; quella che viene fatta, quindi, è un'approssimazione, perché si effettua una previsione del comportamento del materiale, tenendo conto dell'andamento della curva di tendenza.

Successivamente si utilizzano le coppie di valori tempo-temperatura per creare un altro grafico, come quello di figura 8, dal quale si possono ricavare le costanti dell'equazione di Arrhenius; l'equazione è messa in evidenza nel grafico nella forma  $y = cx + d$ .

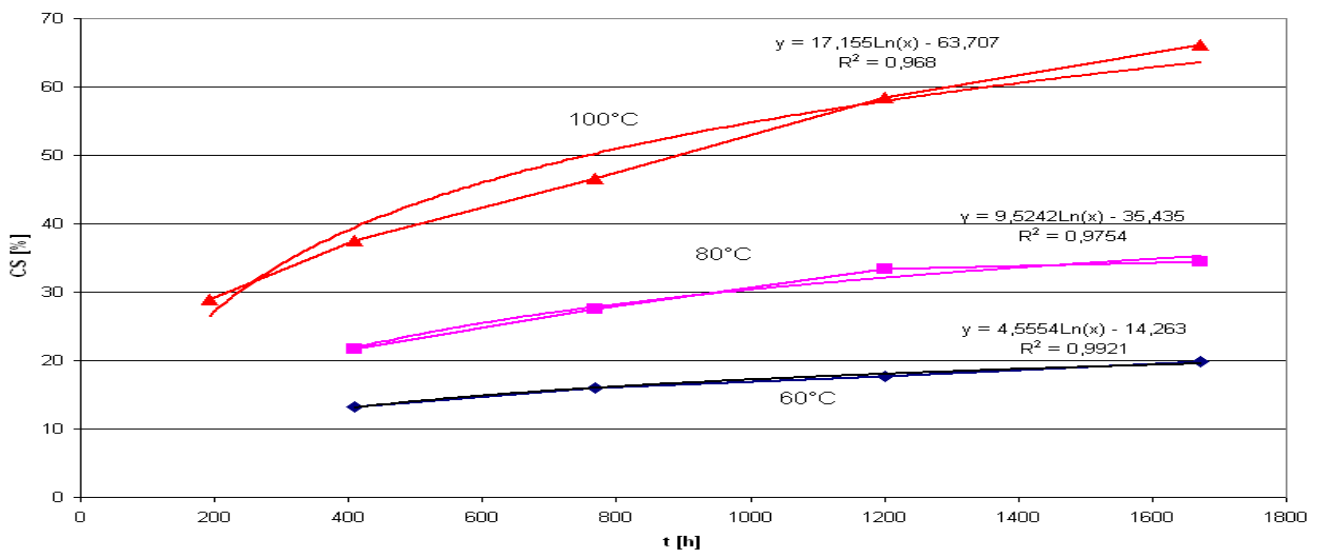


Figura 7-Andamento del compression set in funzione del tempo per HNBR 70Sh (compound giallo).

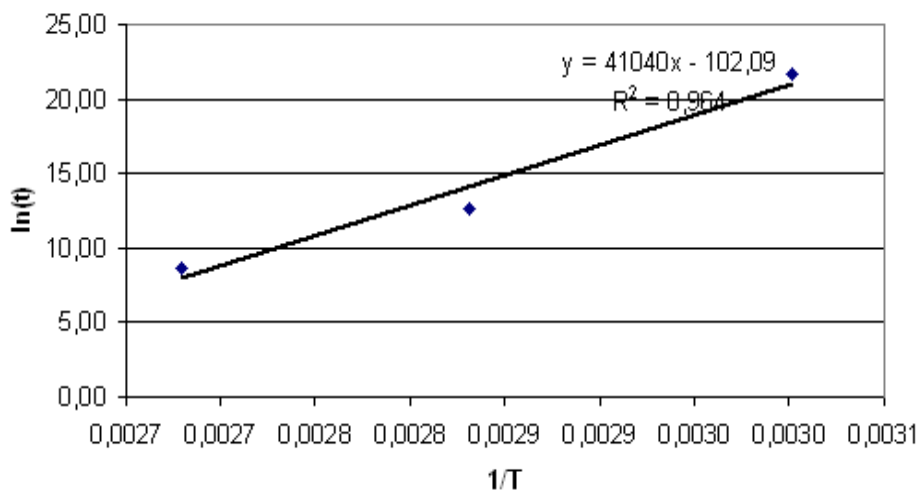


Figura 8-Retta di Arrhenius per il compression set nel caso di HNBR 70Sh (compound giallo).

Lo stesso procedimento di analisi viene effettuato anche nel caso del tension set. In figura 9 è illustrato l'andamento del tension set in funzione del tempo, sempre nel caso di HNBR 70Sh (compound giallo).

Anche in questo caso l'andamento è crescente in funzione del tempo e, all'aumentare della temperatura di prova, si hanno valori di tension set più alti.

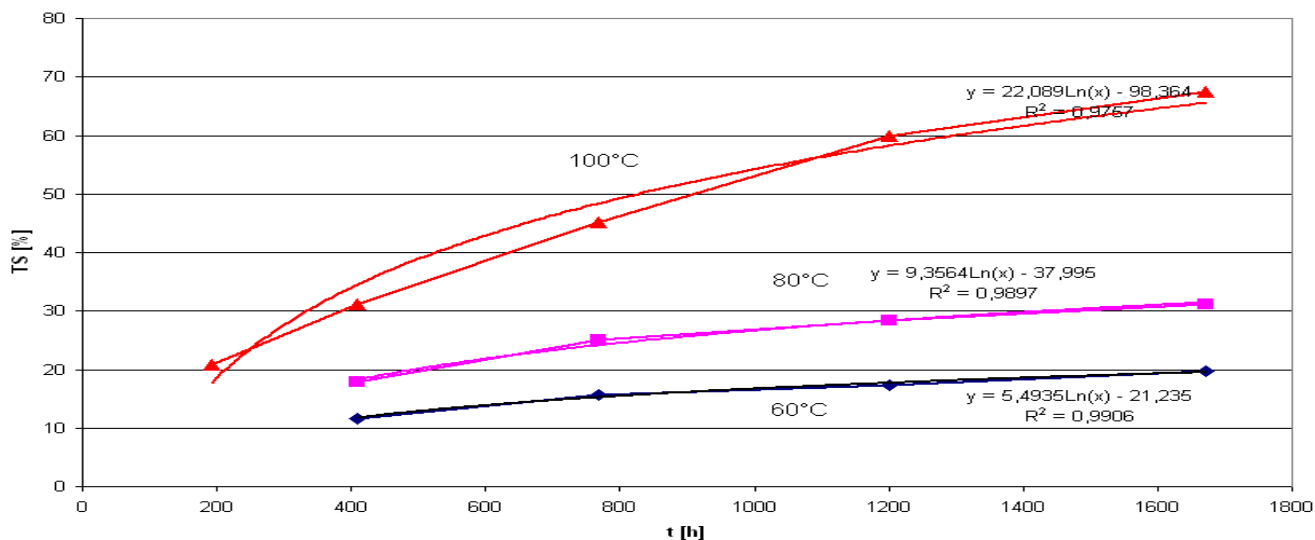


Figura 9-Andamento del tension set in funzione del tempo nel caso di HNBR 70Sh (compound giallo).

Quanto detto per la miscela gialla vale anche per le altre due mescole; di seguito si riportano solo i grafici relativi alle due mescole nere, senza descrivere il procedimento effettuato, perché analogo a quello appena descritto.

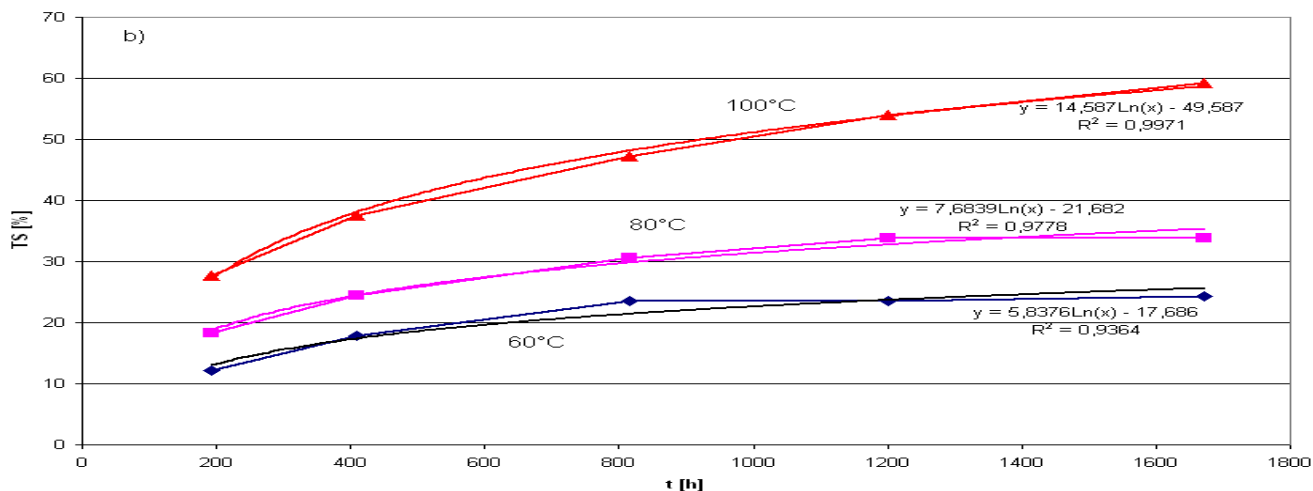
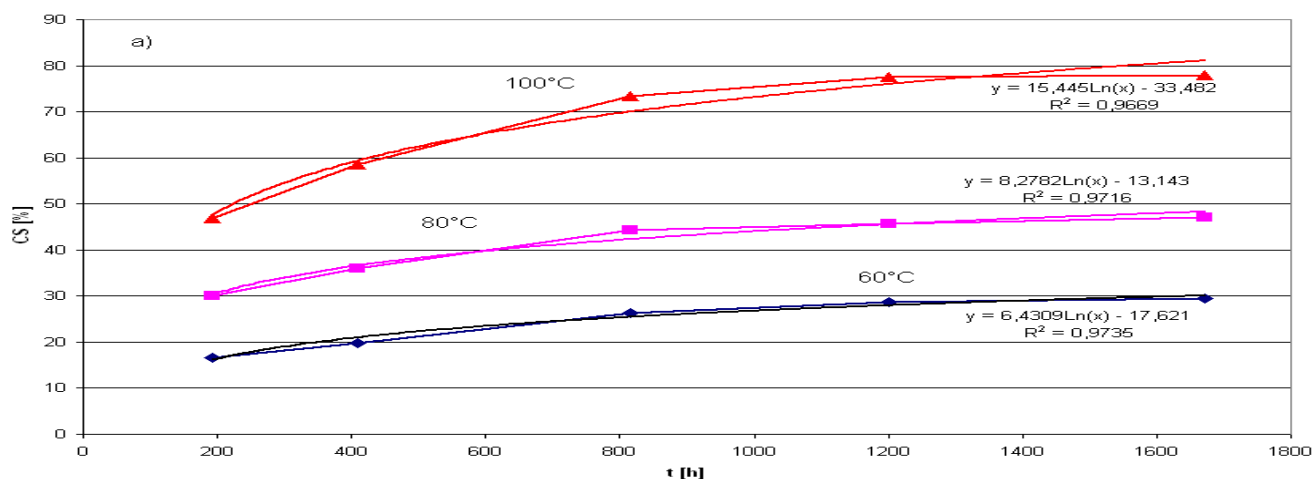


Figura 10-Andamento del a) compression set e del b) tension set in funzione del tempo nel caso di HNBR 60Sh (compound nero).

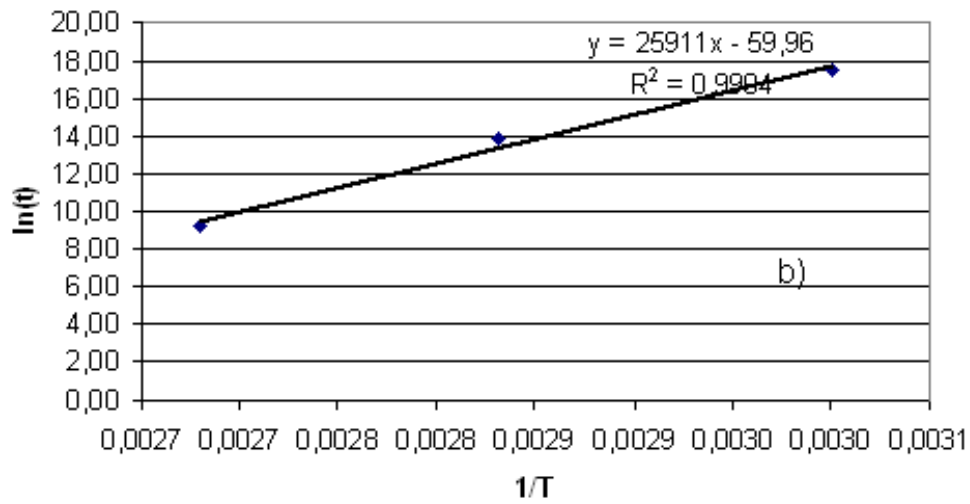
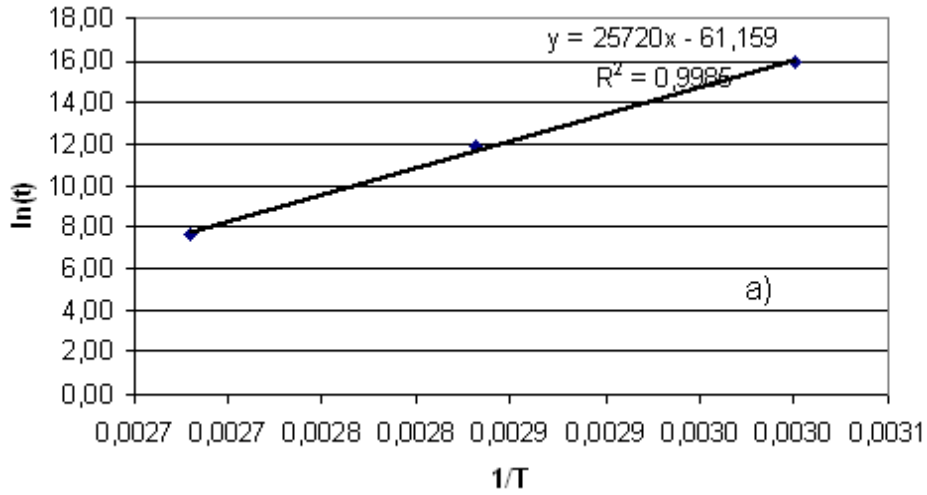
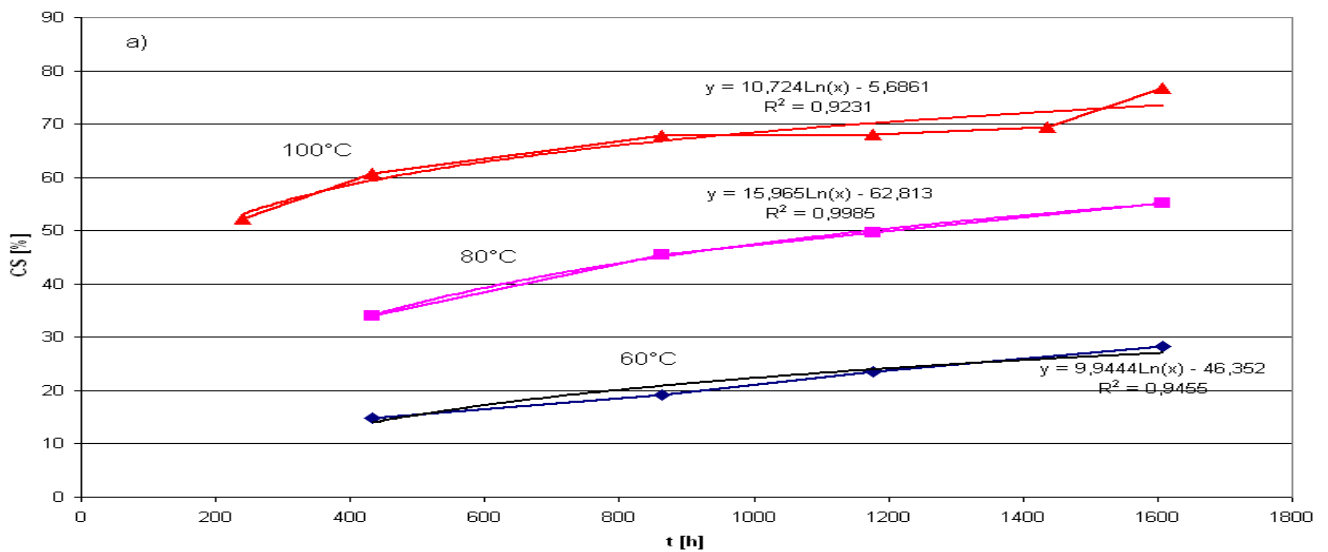


Figura 11-Rette di Arrhenius per a) il compression set e b) il tension set nel caso di HNBR 60Sh (compound nero).



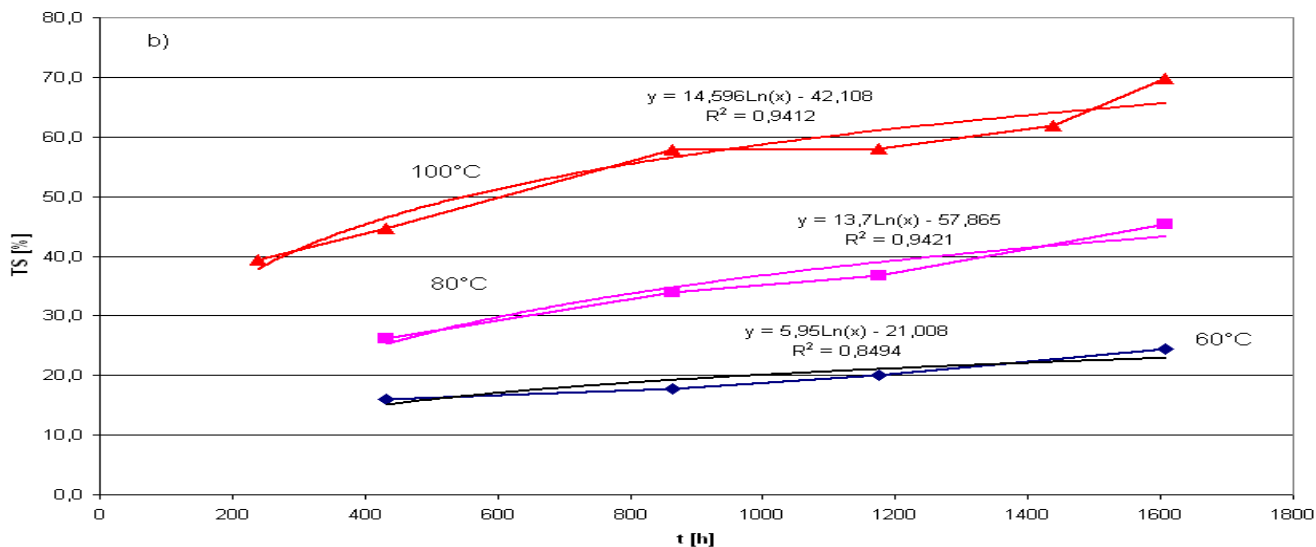


Figura 12-Andamento a) compression set e b) del tension set in funzione del tempo nel caso di HNBR 75Sh (compound nero).

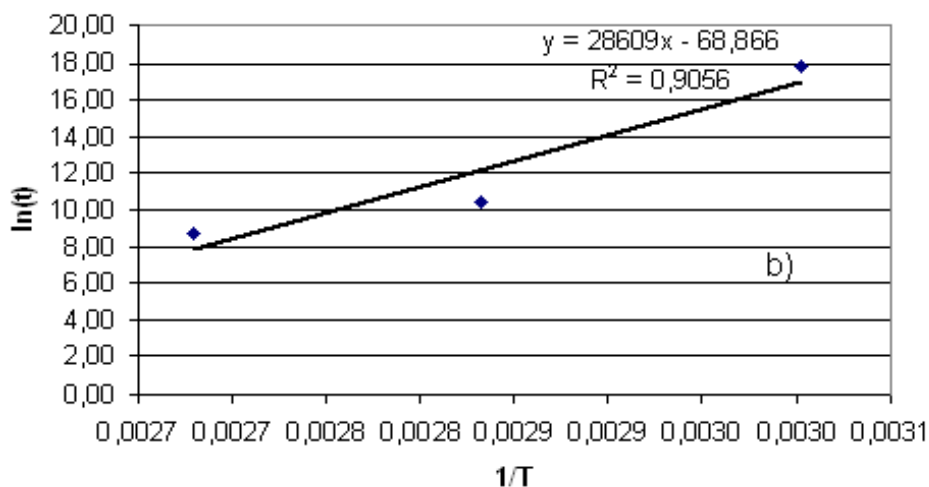
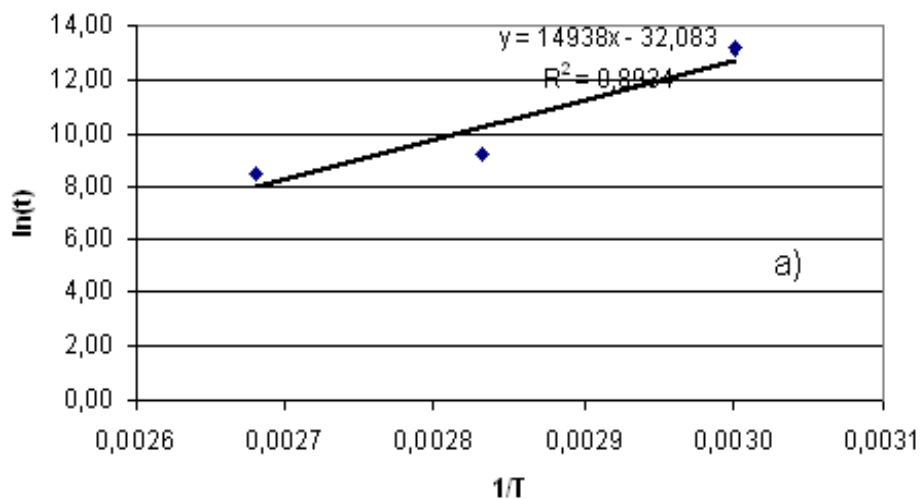


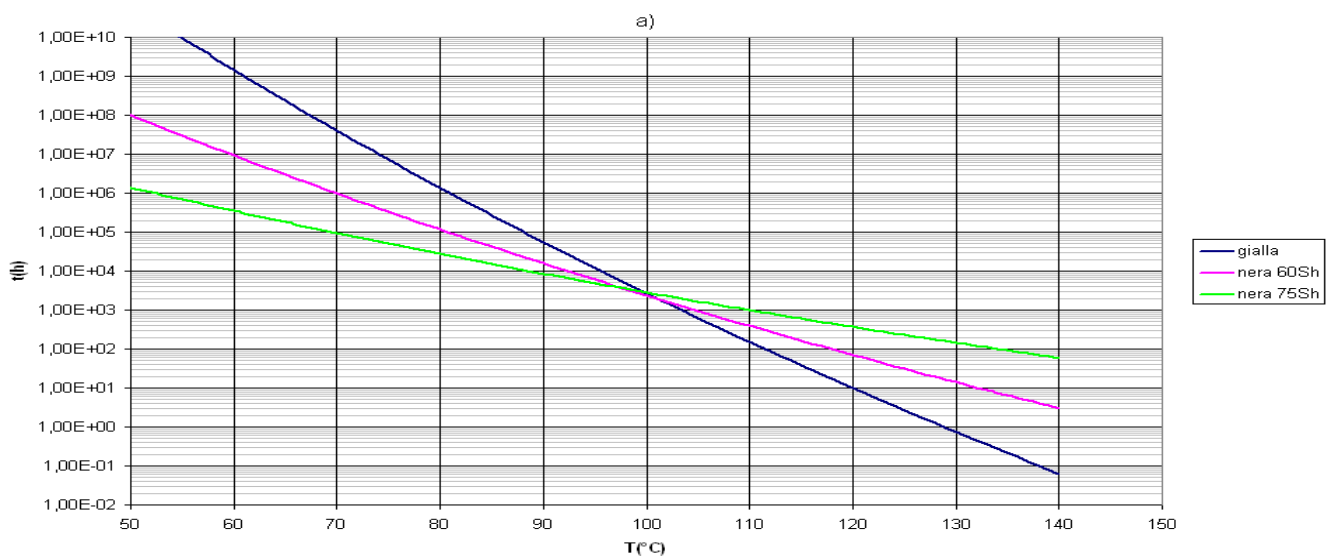
Figura 13-Retta di Arrhenius nel caso a) del compression set e b) del tension set nel caso di HNBR 75Sh (compound nero).

### 3.2.2. PREVISIONE DELLA VITA UTILE CON IL MODELLO DI ARRHENIUS

Per poter prevedere agevolmente la vita utile di un materiale, può essere conveniente fare un grafico del tempo in funzione della temperatura; in questo modo, stabilita una temperatura di utilizzo, si può facilmente prevedere quale sarà, all'incirca, il tempo massimo cui il materiale può essere sottoposto a quella temperatura senza superare il limite di deformazione imposto.

La costruzione di questo grafico presuppone che si sia ricavata l'equazione di Arrhenius e, di conseguenza, le costanti c e d della stessa. Le equazioni di Arrhenius per le tre mescole analizzate sono messe in evidenza nei grafici del paragrafo 3.2.1. Una volta trovata l'equazione di questa retta, si può trovare il tempo di vita utile del componente per qualsiasi temperatura di interesse e, mettendo in un unico grafico le coppie di valori tempo-temperatura ottenuti, si ottiene un andamento come quello illustrato in figura 14. Il grafico a) mette a confronto le curve di Arrhenius delle tre mescole di HNBR per quanto riguarda il compression set, mentre il grafico b) confronta i risultati ottenuti per il tension set delle tre mescole di HNBR. Per entrambi i grafici è stata utilizzata la scala logaritmica per le ordinate, in modo da facilitarne la lettura.

In entrambi i grafici si può notare come la scelta della mescola migliore sia dipendente sia dalla temperatura considerata (ad esempio, la mescola nera 75Sh è la peggiore per temperature inferiori ai 100°C nel caso del compression set, mentre è la migliore per temperature superiori) sia dalla proprietà considerata (ad esempio, la mescola nera 60Sh risulta essere la migliore per alte temperature nel caso del tension set, ma non nel caso del compression set).



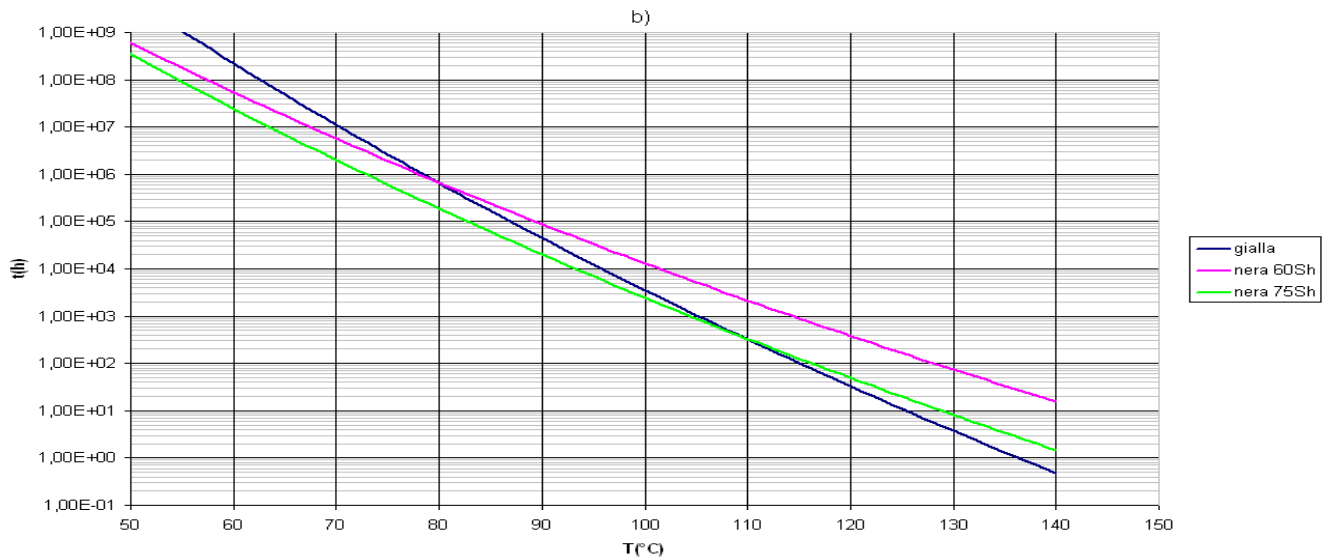


Figura 14-Curve di Arrhenius nel caso a) del compression set e b) del tension set.

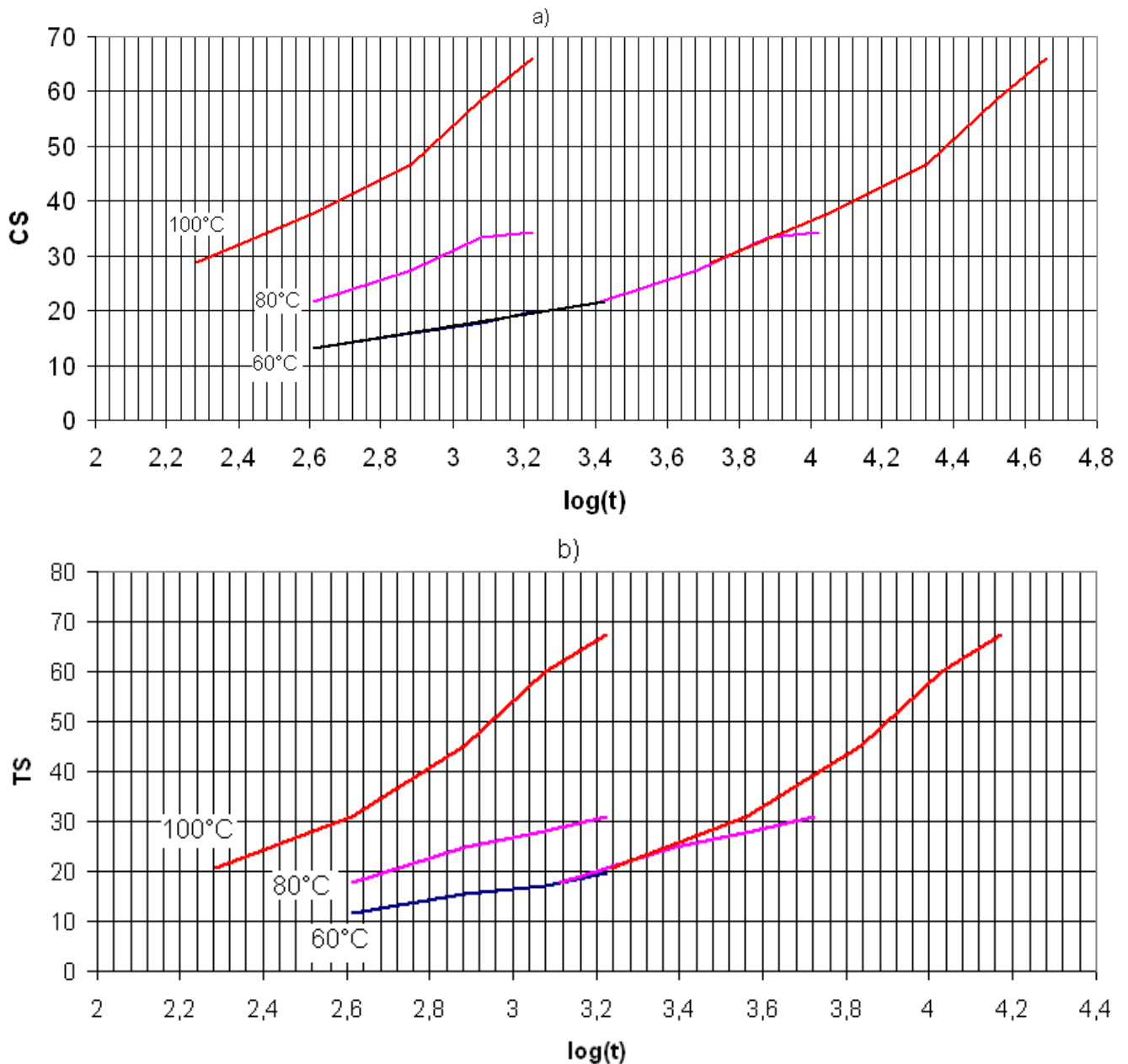
### 3.2.3. PREVISIONE DI VITA UTILE CON IL MODELLO DI WILLIAMS-LANDEL-FERRY

Si è già visto nel paragrafo 2.4 come si costruisce la curva maestra e l'espressione della dipendenza del fattore di spostamento dalla temperatura; quello che verrà affrontato in questo paragrafo sarà come si può prevedere il tempo impiegato dal materiale per raggiungere il valore di CS o TS massimo ad una temperatura diversa da quelle considerate nella campagna sperimentale.

Per prima cosa bisogna costruire la curva maestra per ciascuna miscela analizzata. Nella costruzione di alcune curve maestre viene considerata una previsione del comportamento a 60°C per tempi un po' più lunghi prima di traslare i tratti per gli 80 e i 100°C in modo da riuscire a sovrapporre i tratti di curva ed evitare dei "salti" tra parti di grafico.

Nella figura 15 sono riportate le curve maestre WLF per il compression set e per il tension set dei componenti in HNBR 70Sh (compound giallo), ottenute tenendo come riferimento la curva per i 60°C e traslando orizzontalmente quelle per gli 80°C e per i 100°C. I fattori di spostamento  $a_T$  si ricavano direttamente dal grafico, considerando che lo spostamento corrisponde al logaritmo di  $a_T$ . Noti i fattori di spostamento per le curve traslate, si possono ricavare le costanti  $c_1$  e  $c_2$  dell'equazione WLF.





**Figura 15-Curve maestra per a) il compression set e b) il tension set nel caso di HNBR 70Sh (compound giallo).**

Come esempio, si ricavano le costanti  $c_1$  e  $c_2$  nel caso del compression set per la miscela HNBR 70Sh (compound giallo):

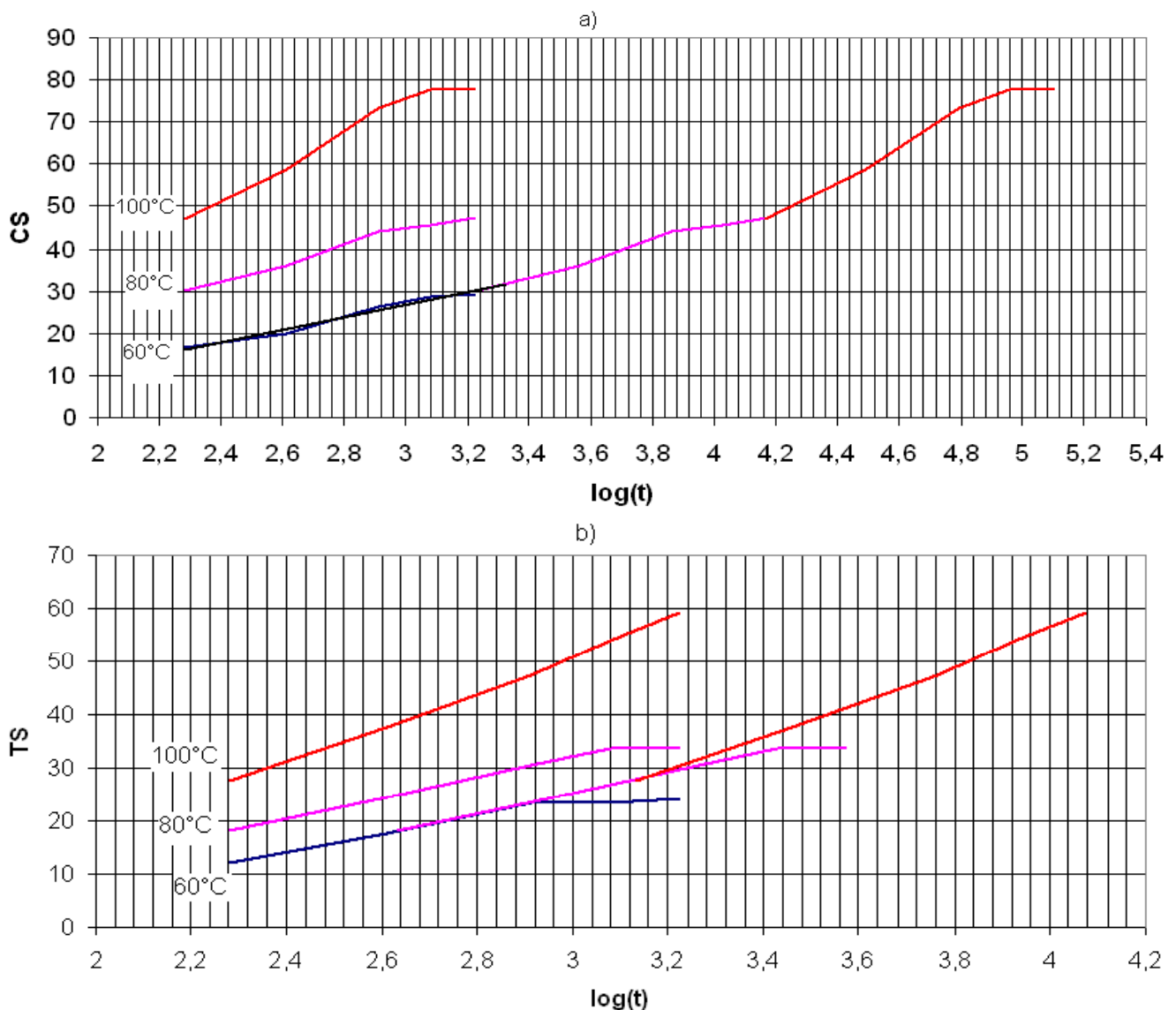
$$\begin{cases} \log a_{T80} = \log t_{fin} - \log t_{in} = 3,41 - 2,61 = 0,80 = \frac{-c_1(80 - 60)}{c_2 + (80 - 60)} \\ \log a_{T100} = \log t_{fin} - \log t_{in} = 3,72 - 2,28 = 1,44 = \frac{-c_1(100 - 60)}{c_2 + (100 - 60)} \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} c_1 = -7,20 \\ c_2 = 160 \end{cases}$$

L'equazione di Williams-Landel-Ferry sarà quindi:  $\log a_T = \frac{7,20(T - 60)}{160 + (T - 60)}$ .

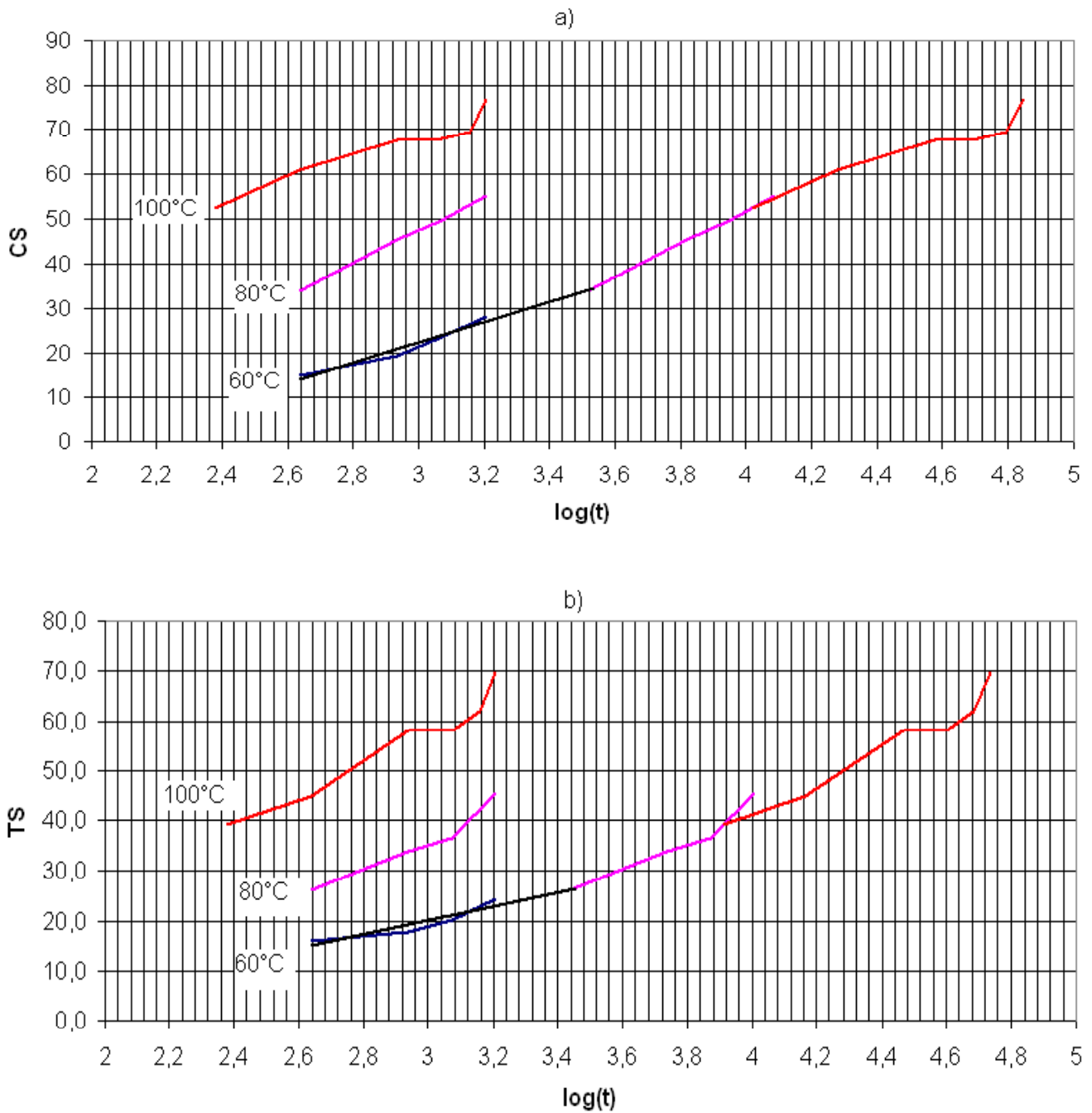
Una volta ricavati tutti i membri dell'equazione WLF, si potrà ricavare il tempo di vita utile

ad una qualsiasi temperatura T. Il tempo  $t_i$  cercato sarà pari al rapporto tra il tempo impiegato dalla proprietà, che in questo caso è il compression set, per raggiungere il valore limite alla temperatura di riferimento e il fattore di spostamento:  $t_i = \frac{t_R}{a_T}$ ; inoltre, risulterà minore del tempo  $t_R$  se la temperatura è maggiore della temperatura di riferimento della curva maestra perché i meccanismi di degrado saranno accelerati.

Nelle figure 16 e 17 vengono riportate le curve maestre per i compression set e il tension set nel caso di HNBR 60Sh (compound nero) e HNBR 75Sh (compound nero). Vengono tralasciati i procedimenti di calcolo delle equazioni WLF perché analoghi a quelli già descritti per l'HNBR 70Sh (compound giallo) nel caso del compression set..



**Figura 16-Curve maestre per a) il compression set e b) il tension set nel caso di HNBR 60Sh (compound nero).**



**Figura 17-Curve maestres per a) il compression set e b) il tension set nel caso di HNBR 75Sh (compound nero).**

### 3.2.4. CONFRONTO TRA LA PREVISIONE DI ARRHENIUS E QUELLA WLF

Nei paragrafi 3.2.2 e 3.2.3 sono state descritte le previsioni di vita utile date dal modello di Arrhenius e dal modello WLF dal punto di vista grafico; in questo paragrafo verranno messi a confronto i risultati ottenuti, che, per semplicità, sono stati raccolti in una tabella.

T(°C)	Arrhenius compression set (h)			WLF compression set (h)		
	HNBR 70	HNBR 60	HNBR75	HNBR 70	HNBR 60	HNBR 75
60	1450486668	9287189	346801	160185	162798	205392
70	40034365	979014	93884	60408	54214	71759
80	1354091	117228	27368	25388	18266	27076
90	55191	15777	10723	11689	6226	10944
100	2670	2364	2835	5816	2146	4705

T(°C)	Arrhenius tension set (h)			WLF tension set (h)		
	HNBR 70	HNBR 60	HNBR 75	HNBR 70	HNBR 60	HNBR 75
60	223452420	54524655	24328589	35899	71970	205070
70	11078073	5652872	1992027	19876	49698	79898
80	651079	666332	187942	11352	32148	32501
90	44729	88359	31238	6673	19114	13764
100	3547	13057	2445	4028	10166	6052

**Tabella 1-Confronto tra le previsioni con il modello di Arrhenius e quelle con il modello WLF.**

Come si può notare dai dati raccolti in tabella 1, i valori di vita utile stimati con il modello WLF, nella maggior parte dei casi, sono minori rispetto ai valori stimati con il modello di Arrhenius; questo porta a considerare preponderante la componente fisica, rispetto a quella chimica, nei meccanismi che spiegano il compression set e il tension set; infatti, il modello WLF non contempla l'effetto dei fenomeni chimici. Il fatto che, in certi casi, a temperature superiori ai 90°C, siano più elevati i valori stimati con il modello WLF può essere dovuto al fatto che la componente chimica è diventata più rilevante rispetto a quella fisica a seguito dell'elevata temperatura di esposizione.

Per quanto riguarda il confronto tra le tre mescole, dai dati raccolti in tabella 1 si può dire che la miscela migliore non è determinata in modo univoco, ma dipende dalla previsione fatta,

cioè dal modello considerato, dalla temperatura di esposizione e dalla proprietà considerata, cioè se si considera il compression set o il tension set. La miscela HNBR 75Sh (compound nero), ad esempio, era quella con una previsione di vita utile più sfavorevole se si considerava il modello di Arrhenius per temperature inferiori ai 100°C, come è stato evidenziato nel paragrafo 3.2.2, mentre risulta essere quella con una previsione migliore, nella maggior parte delle temperature considerate, se si applica il modello WLF, sia nel caso del compression set sia nel caso del tension set. La scelta della miscela migliore, quindi, sarà determinata da un'analisi accurata di tutti i fattori in gioco.



## CAPITOLO 4

### CARATTERIZZAZIONE DI GUARNIZIONI IN SUGHERO-GOMMA

La seconda campagna di caratterizzazione svolta è simile a quella già descritta per i componenti in HNBR; in questo caso vengono analizzate delle guarnizioni in sughero-gomma misurando gli spessori in cinque punti prima dell'invecchiamento accelerato in forno, dopo di che viene studiato il recupero dello spessore, in modo da poter determinare il compression set e il suo andamento in funzione del tempo di invecchiamento e della temperatura del forno; successivamente, vengono applicati il modello di Arrhenius e quello WLF per prevedere la vita utile di queste guarnizioni; infine, si confrontano i risultati ottenuti con quelli di una campagna precedente riguardante l'NBR in modo da comparare i due materiali.

#### 4.1. PEZZI UTILIZZATI

I componenti in sughero-gomma caratterizzati in questa seconda campagna sperimentale sono delle guarnizioni usate in valvole per controlli meccanici, in particolare di tipo termostatico, utilizzate in sistemi di riscaldamento domestico.

Lo scopo di questa campagna sperimentale consiste nella previsione della vita utile di questo materiale, applicando i modelli di Arrhenius e WLF, in modo da poter confrontare i risultati ottenuti con quelli relativi a un altro materiale, l'NBR, utilizzato nello stesso tipo di valvole; dal confronto si potrà definire il materiale che dovrebbe essere preferito dal punto di vista della vita utile.

Nel paragrafo 2.1 si è già accennato al fatto che una caratterizzazione consiste nella misurazione di spessori, effettuata utilizzando un comparatore millesimale. Nella figura 18 sono indicati i punti di misurazione sulle guarnizioni; nella scelta dei punti di misurazione si è tenuto conto dei coperchi delle valvole che, con le loro scanalature, definiscono le quote di compressione. Inoltre, si riporta nella figura 19 il disegno del coperchio delle valvole in cui vengono indicati i punti in cui si sono calcolate le quote di compressione.

Seguendo la procedura di analisi descritta al capitolo 2, invecchiamento termico, calcolo del parametro set e applicazione dei modelli per la previsione della vita utile, si può arrivare a dare una previsione di vita del materiale. I risultati grafici e numerici sono raccolti e descritti

nel dettaglio al paragrafo 4.2.

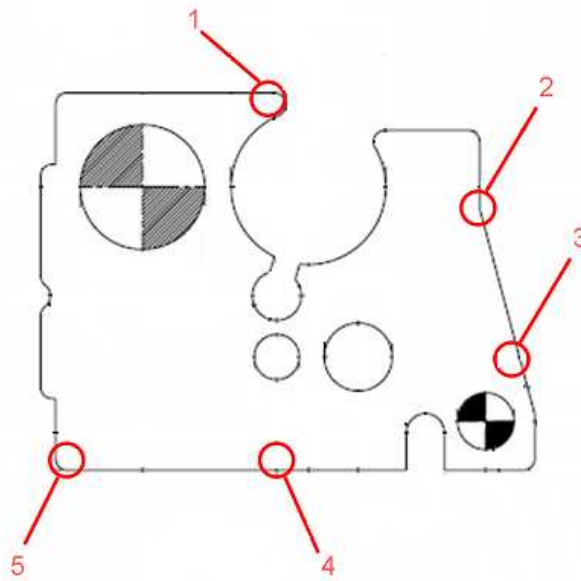


Figura 18-Guarnizione e punti di misurazione.

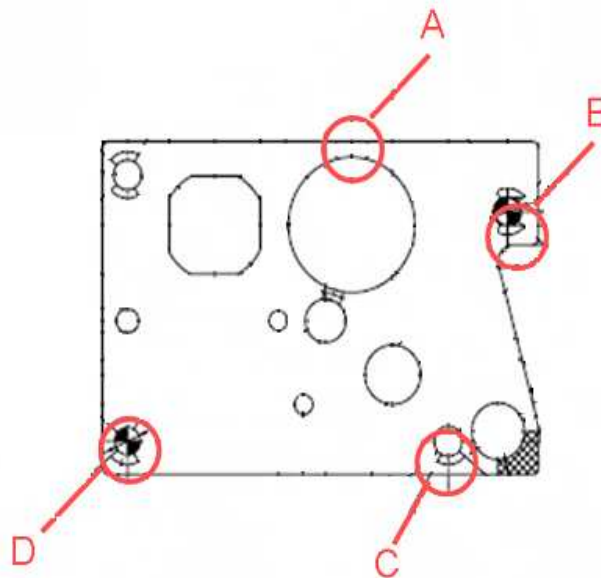


Figura 19-Coperchio della valvola e punti di misura delle quote di compressione.

## 4.2. RISULTATI

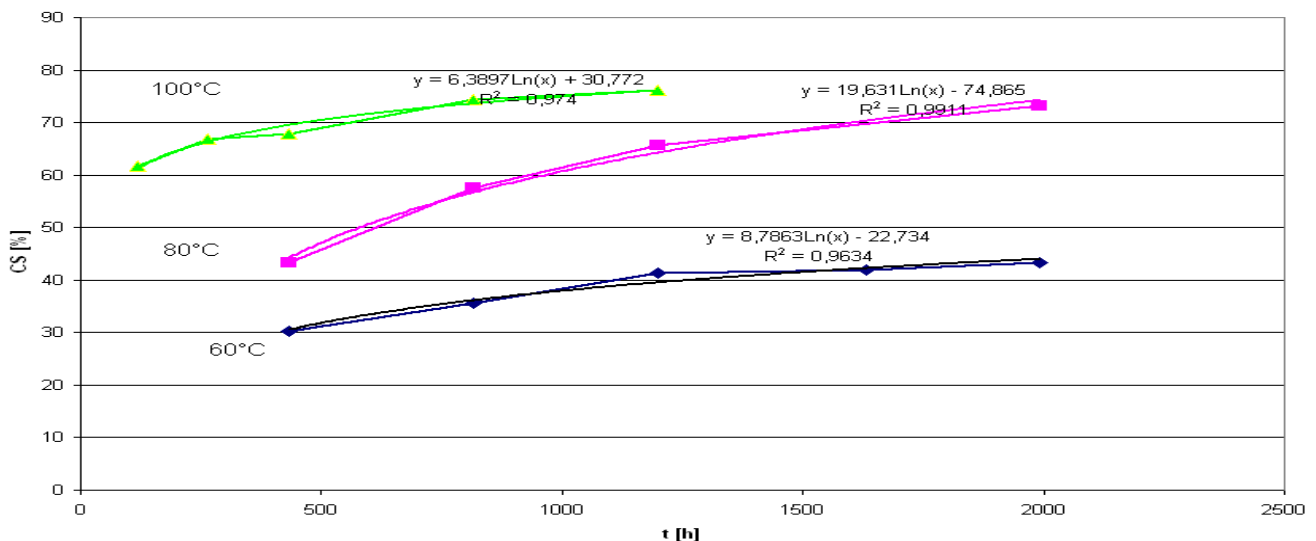
In questo paragrafo verranno riportate le curve per il compression set e per le previsioni di vita utile secondo i modelli di Arrhenius e WLF; inoltre, verrà fatto un confronto, dal punto di vista numerico, tra le previsioni ottenute applicando i due metodi per determinate temperature. In questo modo si potrà avere una stima della vita utile del sughero-gomma, che sarà utilizzata nel paragrafo 4.3. per un confronto con un altro tipo di materiale usato per le guarnizioni delle valvole, l'NBR.



#### 4.2.1. CURVE DI COMPRESSION SET

In figura 20 viene illustrato l'andamento del compression set, in funzione del tempo, per le tre temperature di prova. Il comportamento di questa proprietà per il sughero-gomma è simile a quello, analizzato nel paragrafo 3.2.1, dell'HNBR: il livello di degrado dei componenti aumenta al crescere della temperatura di esposizione e, di conseguenza, diminuisce lo spessore recuperato.

Anche in questo caso, poi, si può osservare che le curve delle tre temperature hanno un andamento crescente col tempo; quindi si può dedurre che, anche per il sughero-gomma, più a lungo il componente è esposto alle temperature di invecchiamento, minore è lo spessore che riesce a recuperare.



**Figura 20-Andamento del compression set in funzione del tempo per il sughero-gomma.**

Il procedimento seguito è analogo a quello descritto al paragrafo 3.2.1 per l'HNBR. Si stabilisce il valore massimo di deformazione accettabile, che nel caso del sughero-gomma è stato fissato 75%; successivamente, dal grafico di figura 20, si ottiene il tempo necessario per raggiungere questo valore alle diverse temperature:

$$CS\% = a \ln(t) + b \longrightarrow t = \exp\left[\frac{75 - b}{a}\right].$$

Nel caso in cui nel grafico si notasse che non si raggiunge il valore di compression set limite, come si può notare per le curve a 60 e a 80°C, è possibile fare un'approssimazione e considerare come curve di riferimento quelle di tendenza, di cui si conoscono le espressioni.

Successivamente si utilizzano le coppie di valori tempo-temperatura per creare un altro grafico, come quello di figura 21, dal quale si possono ricavare le costanti dell'equazione di

Arrhenius; l'equazione è messa in evidenza nel grafico nella forma  $y = cx + d$ .

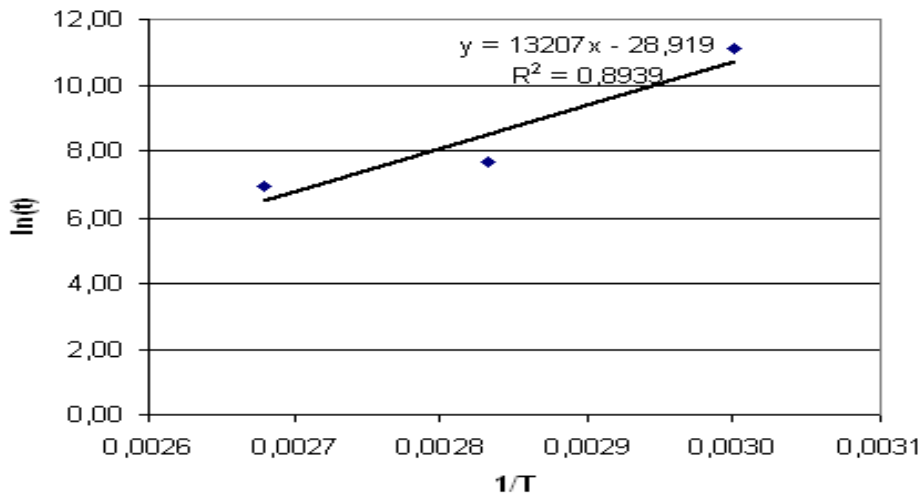


Figura 21-Retta di Arrhenius per il compression set nel caso del sughero-gomma.

#### 4.2.2. PREVISIONE DELLA VITA UTILE CON IL MODELLO DI ARRHENIUS

Per poter prevedere agevolmente la vita utile di un materiale, può essere conveniente fare un grafico del tempo in funzione della temperatura; in modo tale che, stabilita una temperatura di utilizzo, si possa facilmente prevedere quale sarà, all'incirca, il tempo massimo cui il materiale può essere sottoposto a quella temperatura senza superare il limite di deformazione imposto.

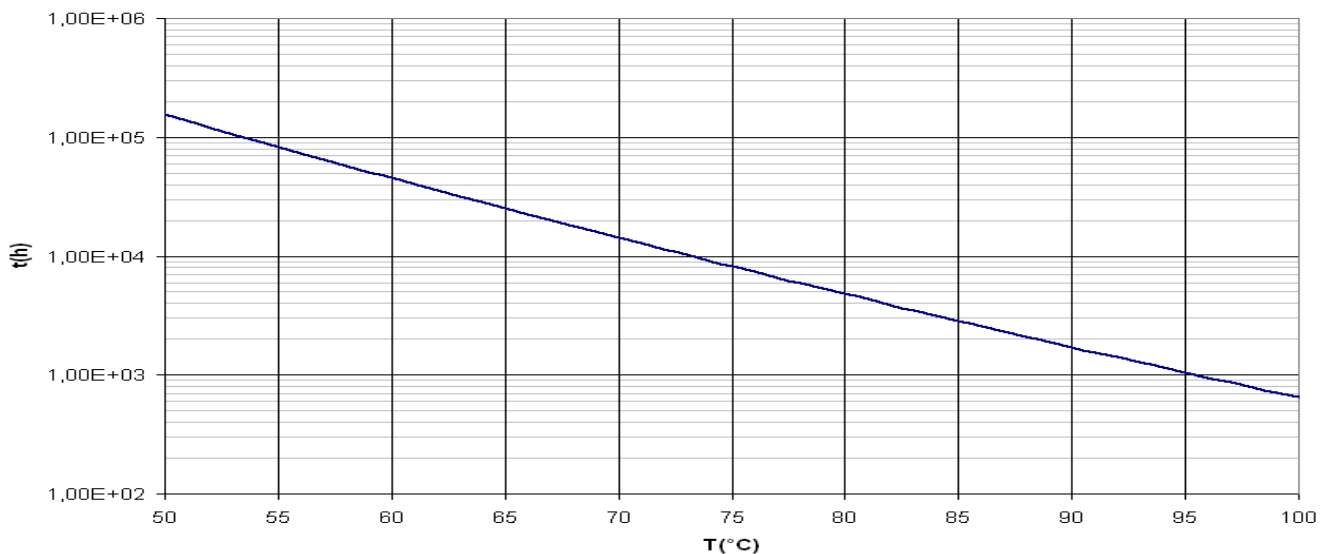
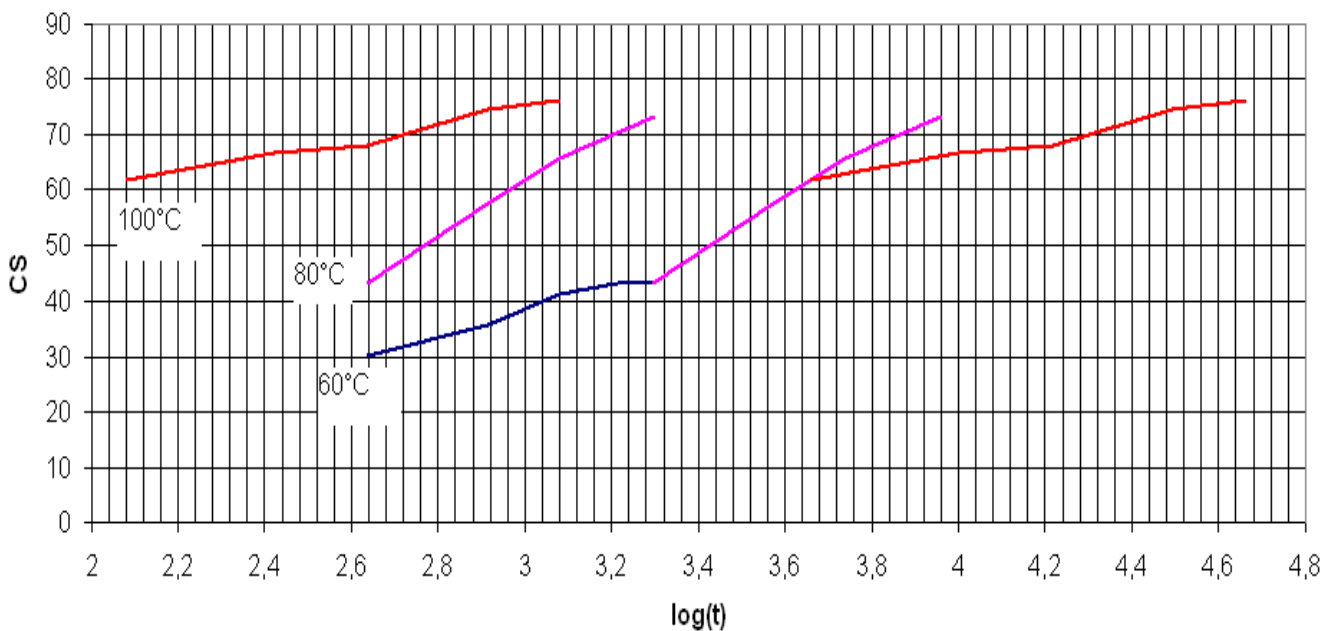


Figura 22-Curva di Arrhenius per il compression set nel caso del sughero-gomma.

La costruzione di questo grafico presuppone che si sia ricavata l'equazione di Arrhenius e, di conseguenza, le costanti  $c$  e  $d$  della stessa. L'equazione di Arrhenius per il sughero-gomma è messa in evidenza nella figura 21. Una volta trovata l'equazione di questa retta, si può trovare il tempo di vita utile del componente per qualsiasi temperatura di interesse e, mettendo in un unico grafico le coppie di valori tempo-temperatura ottenuti, si ottiene un andamento come quello illustrato in figura 22; per le ordinate è stata utilizzata una scala logaritmica per facilitare la lettura del grafico.

#### 4.2.3. PREVISIONE DELLA VITA UTILE CON IL MODELLO DI WILLIAMS-LANDEL-FERRY

Per poter prevedere la vita utile delle guarnizioni in sughero-gomma anche per temperature di cui non abbiamo dati sperimentali, perché non usate nella campagna di analisi, si costruisce la curva maestra, tenendo come riferimento la curva a 60°C e traslando le altre due curve, come è stato fatto nel paragrafo 3.2.3 per i componenti in HNBR.



**Figura 23-Curva maestra per il sughero-gomma.**

I fattori di spostamento  $a_T$  si ricavano direttamente dal grafico, considerando che lo spostamento corrisponde al logaritmo di  $a_T$ . Noti i fattori di spostamento per le curve traslate, si possono ricavare le costanti  $c_1$  e  $c_2$  dell'equazione WLF.

Di seguito si ricavano le costanti  $c_1$  e  $c_2$  nel caso del compression set per il sughero-gomma, come è stato fatto per l'HNBR al paragrafo 3.2.3:

$$\left\{ \begin{array}{l} \log a_{T80} = \log t_{fin} - \log t_{in} = 3,30 - 2,64 = 0,66 = \frac{-c_1(80-60)}{c_2 + (80-60)} \\ \log a_{T100} = \log t_{fin} - \log t_{in} = 3,66 - 2,08 = 1,58 = \frac{-c_1(100-60)}{c_2 + (100-60)} \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} c_1 = 4 \\ c_2 = -141,5 \end{array} \right.$$

L'equazione di Williams-Landel-Ferry sarà quindi:  $\log a_T = \frac{-4(T-60)}{-141,5 + (T-60)}$ .

Una volta ricavati tutti i membri dell'equazione WLF, si potrà ricavare il tempo di vita utile ad una qualsiasi temperatura T. Il tempo  $t_i$  cercato sarà pari al rapporto tra il tempo impiegato dalla proprietà, che in questo caso è il compression set, per raggiungere il valore limite alla temperatura di riferimento e il fattore di spostamento:  $t_i = \frac{t_R}{a_T}$ ; inoltre, risulterà minore del

tempo  $t_R$  se la temperatura è maggiore della temperatura di riferimento della curva maestra perché i meccanismi di degrado saranno accelerati.

#### 4.2.4. CONFRONTO TRA LA PREVISIONE DI ARRHENIUS E QUELLA WLF

Per facilitare il confronto tra le previsioni ottenute applicando i due modelli, si raccolgono i dati nella tabella 2.

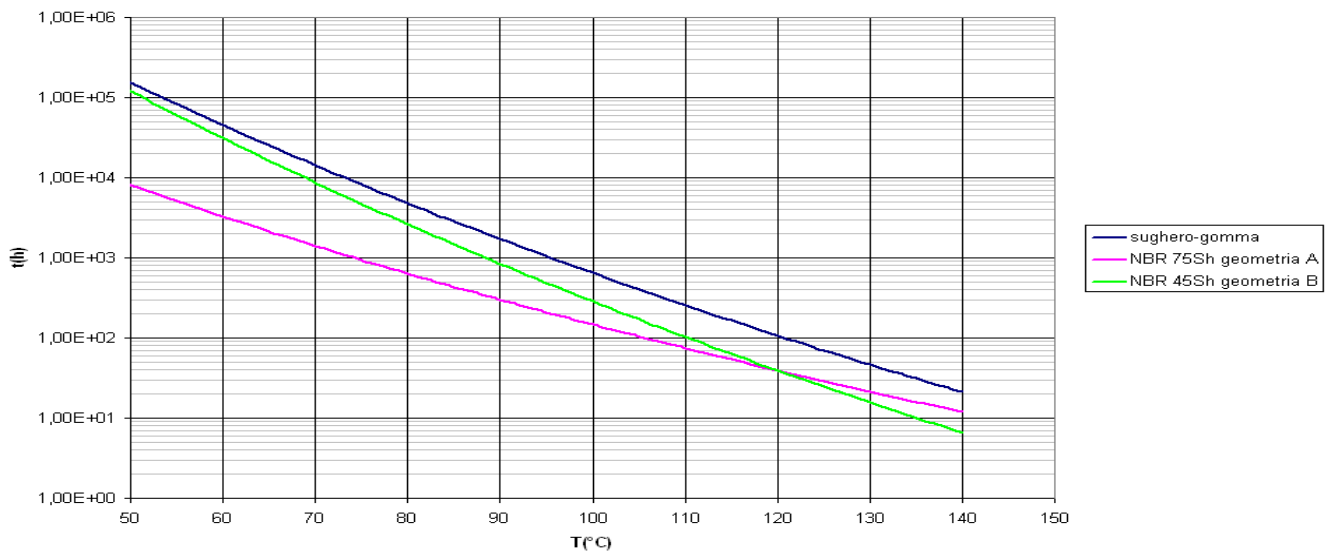
Temperatura (°C)	Previsione Arrhenius (h)	Previsione WLF (h)
60	45464	38552
70	14320	19104
80	4815	8434
90	1719	3216
100	649	1014

**Tabella 2-Confronto tra le previsioni di Arrhenius e quelle WLF per il sughero-gomma.**

Osservando i dati raccolti in tabella 2, si nota che i valori stimati con il modello di Arrhenius sono quasi tutti più bassi rispetto a quelli del metodo WLF, ad eccezion fatta per i dati a 60°C; questo risultato, opposto a quello riscontrato per l'HNBR, può portare a concludere che, nei meccanismi che spiegano il compression set nel sughero-gomma, è preponderante la componente chimica.

### 4.3. CONFRONTO CON NBR

Per fare un confronto tra il sughero-gomma e l’NBR, sono stati utilizzati dei dati riguardanti una campagna effettuata in passato su molteplici componenti in NBR; per una corretta stima media del comportamento dell’NBR rispetto al sughero-gomma delle guarnizioni analizzate nella campagna effettuata, si è costruito un diagramma di Arrhenius di confronto tra i vari componenti e si sono considerati quello più performante e quello meno performante, che sono risultati essere NBR 45Sh geometria B e NBR 75Sh geometria A rispettivamente. È stato poi applicato il modello di Arrhenius per comparare i due materiali e si è costruito il grafico di figura 24. Per tutti i componenti considerati nel confronto è stato fissato a 75% il valore massimo del compression set; per le ordinate si è utilizzata una scala logaritmica.



**Figura 24-Curve di Arrhenius per il compression set nel caso dell’NBR e del sughero-gomma.**

Dal grafico si può già notare quale materiale ha una previsione migliore, ma, per avere un confronto più preciso, si preferisce raccogliere nella tabella 3 i dati ottenuti dall’applicazione del modello di Arrhenius per l’NBR e il sughero-gomma.

Come si può notare dal confronto riassunto in tabella 3, ma anche semplicemente osservando le curve di Arrhenius della figura 24, il tempo di vita utile stimato con il modello di Arrhenius è maggiore nel sughero-gomma; ciò indica che questo materiale sarebbe da preferire all’NBR, quindi si potrebbe considerare l’ipotesi di utilizzarlo anche in altre guarnizioni, in modo da migliorare la performance, in termini di resistenza all’invecchiamento, delle valvole SIT.

Temperatura (°C)	Sughero-gomma	NBR 45Sh geom. B	NBR 75Sh geom. A
60	45464	31151	3280
70	14320	8709	1410
80	4815	2617	636
90	1719	840	300
100	649	287	147

**Tabella 3-Confronto tra sughero-gomma e NBR secondo la previsione Arrhenius.**

## CONCLUSIONE

L'obiettivo principale delle campagne di caratterizzazione era quello di determinare, per varie temperature di esposizione, la legge che lega il degrado delle caratteristiche del materiale con il tempo. Per raggiungere questo obiettivo i componenti sono stati caratterizzati prima e dopo essere stati invecchiati a diverse temperature e a diversi tempi di esposizione; successivamente sono stati applicati i modelli di Arrhenius e di Williams-Landel-Ferry per dare una previsione della vita utile dei componenti. I materiali analizzati, i procedimenti seguiti per la caratterizzazione degli stessi, i parametri considerati nell'analisi e i modelli di previsione di vita utile utilizzati sono stati descritti nei primi due capitoli, mentre i dettagli e i risultati delle due campagne sperimentali sono stati oggetto dei capitoli 3 e 4.

Dalla campagna sperimentale sui giunti in gomma HNBR, descritta nel dettaglio nel capitolo 3, è emerso che per determinare la migliore miscela utilizzabile bisogna tenere conto del modello di previsione utilizzato, Arrhenius o Williams-Landel-Ferry, della proprietà considerata, compression set o tension set, e della temperatura di esposizione; non si riesce a definire unicamente la miscela con la previsione più favorevole.

Per quanto riguarda la campagna, descritta nel capitolo 4, sulle guarnizioni in sughero-gomma, invece, si è arrivati ad un risultato più concreto in quanto, dal confronto con i dati della campagna sull'NBR, è emerso che il sughero-gomma ha una previsione di vita utile migliore per tutte le temperature considerate, anche se in questo caso si è tenuto conto solo dei dati ottenuti dalla previsione con il modello di Arrhenius; il sughero-gomma, quindi, sarebbe da preferire all'NBR perché la sua performance in termini di resistenza all'invecchiamento è superiore; perciò si potrebbe valutare l'impiego di questo materiale in altre guarnizioni impiegate nelle valvole SIT, in modo da prolungare il loro utilizzo.





## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Materiale fornito dall'azienda SIT la Precisa.
- [2] *Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici*, dispensa delle lezioni 2009-2010, corso tenuto dalla professoressa Brusatin Giovanna.
- [3] Brown, R.P., "Predictive Techniques and Models for Durability Tests", in *Polymer Testing*, volume 14, Shawbury, Rapra Technology Limited, 1995, pp. 403-414.
- [4] Brown, Roger, *Physical Testing of Rubber*, 4<sup>ed.</sup>, New York, Springer, 2006.
- [5] Ciesielski, Andrew, *An Introduction to Rubber Technology*, Shawbury, Rapra Technology Limited, 1999.
- [6] Gennaro, Angelo, *Materie Plastiche: testing fisico-meccanici*, Milano, Biblioteca Tecnica Hoepli, 2008.
- [7] Gozzelino, Giuseppe, *Materie Plastiche*, Milano, Biblioteca Tecnica Hoepli, 2007.
- [8] Klingender, Robert C., *Handbook of Specialty Elastomers*, Boca Raton, CRC Press, 2008.
- [9] Rudin, Alfred, *The elements of polymer science and engineering: an introductory text and reference for engineers and chemists*, 2<sup>ed.</sup>, San Diego, Academic Press, 1999.
- [10] <http://www.ftmguarnizioni.it/easysite1/images/files/Sughero-gomma%20RBC.pdf>, 30 giugno 2011.
- [11] <http://www.professionalplastics.com/CORKRUBBER>, 30 giugno 2011.