



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali

TESI DI LAUREA TRIENNALE

Caratterizzazione di guarnizioni in HNBR, destinate al sistema integrato HRDelta di Sit La Precisa Spa: previsione della vita utile tramite i modelli di Arrhenius e Williams-Landel-Ferry e ricerca della migliore geometria per una sezione.

Relatore: *Dott.ssa Giovanna Brusatin*
Correlatore: *Dott. Marco Croin*

Laureando: ANDREA MANGERI

Anno Accademico 2010-2011

Indice

Introduzione.....	1
CAPITOLO 1	3
MATERIALE UTILIZZATO	
1.1 Il copolimero	4
1.2 Processo di produzione.....	6
1.3 Applicazioni dell'HNBR.....	9
CAPITOLO 2	11
PROFILI DI TEMPERATURA	
2.1 Funzionamento di una caldaia.....	11
2.2 Ricerca temperature di lavoro	13
2.2.1 Risultati	15
2.3 Termocoppie.....	17
CAPITOLO 3	19
MODELLI UTILIZZATI PER LA PREVISIONE DELLA VITA UTILE	
3.1 Compression set	19
3.2 Intervallo di confidenza.....	21
3.3 Regressione	22
3.4 Modello di Arrhenius	24
3.4.1 Applicazione del modello.....	24
3.5 Modello di Williams-Landel-Ferry	26
3.5.1 Applicazione del modello.....	27
CAPITOLO 4	29
CARATTERIZZAZIONE DI GUARNIZIONI IN HNBR	
4.1 Descrizione della campagna sperimentale	29
4.2 : IMPELLER HOUSING	31

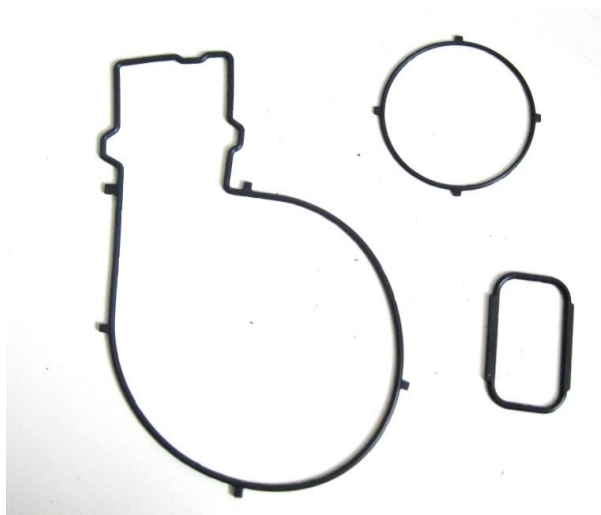
4.2.1	Compression set	31
4.2.2	Costruzione dell'intervallo di confidenza	31
4.2.3	Applicazione del metodo di Arrhenius.....	34
4.2.4	Applicazione del modello WLF	36
4.2.5	CONFRONTO WLF E ARRHENIUS.....	37
4.3	AIRBOX.....	38
4.3.1	Compression set	38
4.3.2	Intervallo di confidenza.....	39
4.3.3	Applicazione del modello Arrhenius.....	40
4.3.4	Applicazione del metodo WLF	42
4.3.5	CONFRONTO WLF E ARRHENIUS.....	43
4.4	MIXING ADAPTER.....	43
4.4.1	Compression set	44
4.4.2	Intervallo di confidenza.....	45
4.4.3	Applicazione del metodo di Arrhenius.....	46
4.4.4	Applicazione del metodo WLF	48
4.4.5	Confronto dei modelli di Arrhenius e WLF.....	49
4.5	Confronto tra le tre guarnizioni	49
	CAPITOLO 5	55
	CARATTERIZZAZIONE DI GUARNIZIONI NELLE CAVE DEFINITIVE	
5.1	Descrizione della campagna.....	56
5.2	Risultati	56
5.3	CS=f(CI).....	59
5.4	Confronto delle guarnizioni per sistema	62
	CAPITOLO 6	67
	CARATTERIZZAZIONE DI PROFILI E PROVINI NORMATI IN NBR	
6.1	DESCRIZIONE DELLA CAMPAGNA.....	67

6.2 Risultati	69
6.3 $CS=f(CI)$	71
6.4 Confronto tra i profili e i provini normati	75
CONCLUSIONI	79
Riferimenti bibliografici	82

Introduzione

Il tirocinio è stato svolto presso l'azienda padovana Sit La Precisa, sede centrale del gruppo Sit, che rappresenta oggi un esempio significativo di azienda imprenditoriale con un assetto manageriale e una struttura internazionale. Investendo in qualità e innovazione si è costruita un know-how unico, un'ampia gamma di prodotti e diversi mercati. Detiene 110 brevetti internazionali. La gamma dei prodotti SIT comprende: controlli meccanici ed elettronici, sensori, kit di scarico fumi, ventilatori per il riscaldamento e per cappe, sistemi innovativi integrati di combustione.

Il mio periodo di stage in Sit è avvenuto all'interno del reparto di Ricerca e Sviluppo, dove sono venuto a contatto con molteplici aspetti relativi allo sviluppo di sistemi per caldaie e guarnizioni in gomma acrilonitrile-butadiene (NBR). In particolare mi sono occupato della previsione della vita utile di guarnizioni in NBR idrogenata (HNBR). Queste, provenienti da un fornitore esterno, devono essere caratterizzate, in modo da capire se sono state rispettate le proprietà richieste. Le guarnizioni sono soggette a sollecitazioni variabili di varia natura (temperature, pressioni, portate di aria e gas, flussi termici) che provocano fenomeni di degrado. L'inevitabile invecchiamento porta a lungo termine a non garantire le prestazioni cercate nel componente provocando malfunzionamenti e inefficienza. Per questo motivo è di vitale importanza prevedere per quanto tempo un componente è in grado di lavorare in determinate condizioni.



Guarnizioni studiate

Le guarnizioni affidatemi sono destinate al nuovo "Sistema Integrato HRDelta". La previsione della vita utile delle 3 guarnizioni del sistema è stato il centro del mio interesse durante la mia esperienza. Il primo passo è stato quello di indagare in che condizioni avrebbero lavorato le guarnizioni (capitolo 2), successivamente è stata impostata la campagna sperimentale volta a misurare l'andamento del compression set in funzione del tempo, a diverse temperature.

A questo punto è stata fatta un'analisi statistica dei dati raccolti ed è stato costruito l'intervallo di confidenza. Tramite i metodi di Arrhenius e Williams-Landel-Ferry, usando il limite superiore dell'intervallo di confidenza, sono state create le curve che mettono il tempo in funzione della temperatura(capitolo 4).

Parallelamente a questa prima campagna, ne è stata eseguita una seconda invecchiando le guarnizioni direttamente nei sistemi, allo scopo di avere un termine di confronto con la precedente(capitolo 5). Inoltre è stata indagata la possibile influenza della compressione iniziale sul compression set finale.

Partendo dai risultati raccolti dalla prima campagna si è voluto sapere se esiste un profilo migliore di altri. Per questo motivo è stata programmata la terza e ultima campagna che si propone di scoprire quale sia la forma geometrica per la sezione di una guarnizione che presenti valori di compression set più bassi(capitolo 6).

Il capitolo 1 descrive il tipo di materiale col quale si andrà a lavorare: proprietà, processo di produzione e applicazioni.

Il capitolo 3 descrive i concetti e i metodi matematici usati per l'analisi dei dati raccolti.

Infine, l'ultima parte dell'elaborato si propone di fornire alcune riflessioni e conclusioni di carattere generale scaturite dall'analisi condotta in Azienda.

CAPITOLO 1

Materiale Utilizzato

Per scegliere il materiale col quale formare le guarnizioni, si è ricorsi ad alcune semplici considerazioni.

Innanzitutto si deve considerare il tipo di risposta che il componente deve garantire nel tempo:

- la perfetta tenuta a pressione (fino a 150 mbar), secondo le normative nazionali, rispetto ad un fluido derivato dalla miscela di aria e combustibili.
- Resistenza al rigonfiamento quando posto a contatto con aria, oli e combustibili
- La resistenza a degrado termico.

Il tipo di combustibile che verrà utilizzato è una miscela allo stato gassoso. Il “gas” che usiamo per riscaldare l’acqua nelle nostre case varia la propria composizione a seconda del sito da cui viene estratto, la miscela combustibile può variare la propria composizione e il potere calorifero a causa del diverso contenuto di idrocarburi più o meno pesanti, avremo perciò un gas diverso a seconda dei fornitori di uno Stato.

Le guarnizioni dovranno quindi resistere in compressione alla spinta di una miscela di aria e gas combustibile e non dovranno assorbirne alcun componente. Inoltre dovrà resistere a temperature comprese tra i 60 e i 70°C (come osservato nell’analisi delle temperature).

Il materiale scelto è la gomma HNBR (gomma acrilonitrile butadiene idrogenata) 45 Shore A, una forma più nobile dell’NBR e più costosa. Questa scelta è stata dettata dal fatto che non avendo ancora accertato le vere condizioni di lavoro al momento del lancio del primo lotto pilota del sistema integrato HRDelta, ci si è cautelati scegliendo un materiale più prestazionale.

Come ho già accennato, l’HNBR (H sta per idrogenata) è una forma nobile dell’NBR. Ma da cosa è composta? come si produce? quali sono le sue proprietà? in che tipo di applicazioni viene usata?

Nei paragrafi successivi risponderò a queste domande.

1.1 Il copolimero

L’NBR, gomma acrilonitrile butadiene, è un copolimero formato da 2 monomeri principali: l’acrilonitrile e il butadiene. Come tutti i copolimeri possiede delle proprietà che derivano dal mix dei 2 componenti elementari, che considereremo separatamente.

Il Butadiene è un monomero dienico(possiede 2 doppi legami), il polibutadiene è uno dei primi elastomeri ad essere stato inventato. Viene polimerizzato tramite la polimerizzazione di Ziegler-Natta.

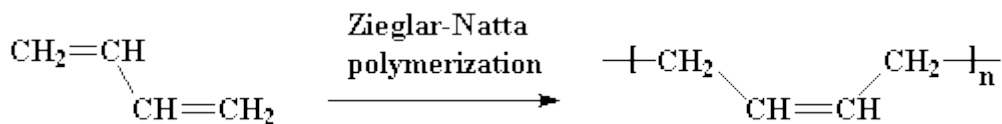


Fig. 1.1: Polimerizzazione del Butadiene [3]

È molto simile alla gomma naturale ed adatto ad usi che prevedano l'esposizione a basse temperature vista la sua temperatura di transizione vetrosa di -106°C , ha una bassa permeabilità all’aria, è resistente all’invecchiamento. Per questo motivo viene usato nella produzione di pneumatici, cinghie, tubi, guarnizioni ed altre parti dell'automobile.

L’acrilonitrile è un composto chimico dell’acido acrilico. È tossico e bolle a 78°C . Rappresenta un importante prodotto dell’industria chimica organica: i suoi polimeri e copolimeri costituiscono infatti fibre sintetiche, materie plastiche ed elastomeri di larghissimo impiego. Si ottiene da una miscela di propilene, ammoniaca ed aria trattata a 500°C .

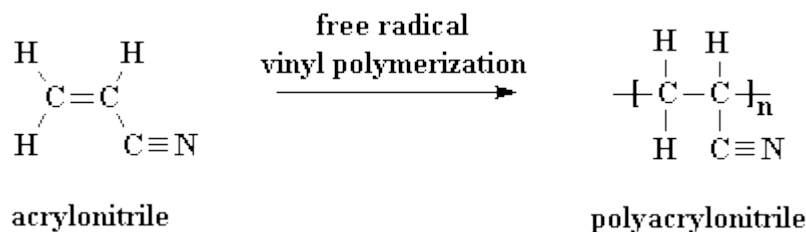


Fig. 1.2: Polimerizzazione dell’acrilonitrile

A causa della presenza del gruppo ciano($-\text{C}\equiv\text{N}$) i suoi composti sono molto impermeabili ad oli ed idrocarburi in generale. Viene prodotto tramite la polimerizzazione radicalica vinilica.

Il copolimero formato da butadiene e acrilonitrile grazie alla combinazione delle relative proprietà è uno dei più utilizzati in moltissime applicazioni.

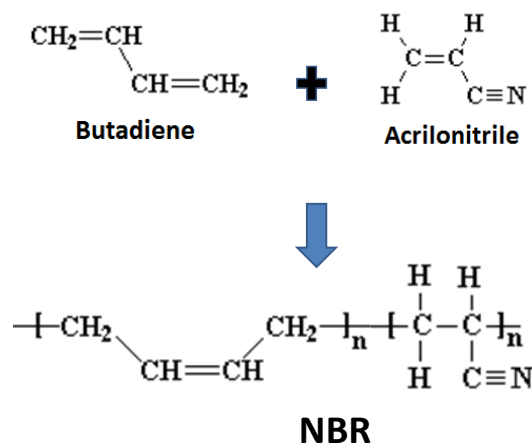


Fig. 1.3: polimerizzazione dell’NBR

Esso presenta un’ottima impermeabilità a gas, oli, idrocarburi, resistenza all’invecchiamento, è utilizzabile a basse ed ad alte temperature. Tuttavia ha scarsa resistenza ai solventi polari (chetoni, esteri, solventi clorinati e aromatici), inoltre a causa della presenza di legami insaturi nelle catene di butadiene la resistenza ambientale non è ottimale, è meglio evitare il contatto della gomma con l’aria, preferendone l’uso in immersione o mantenendo uno strato protettivo di olio lubrificante. La resistenza ambientale può essere migliorata ad esempio idrogenando, aggiungendo polivinilcloruro (PVC), questo però peggiora le proprietà alle basse temperature. Per migliorare le proprietà meccaniche è necessario impiegare filler rinforzanti. Come in tutti i copolimeri tutto dipende dalla composizione del compound e le relative proprietà dipendono dalla percentuale di acrylonitrile (compresa tra il 20 e il 50%) presente in esso. Vediamo ora quali sono le proprietà che migliorano al variare della quantità di acrylonitrile presente nel compound.

NBR con minor quantità di acrylonitrile	NBR con maggior quantità di acrylonitrile
<ul style="list-style-type: none"> • Compression set • Resilienza • Isteresi • flessibilità a bassa temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> • Processabilità • resistenza ad oli ed idrocarburi • compatibilità con fluidi polari • impermeabilità a d aria e gas • resistenza a trazione • resistenza all’abrasione • resistenza termica • aumento della temperatura di transizione vetrosa

Fig. 1.4: Proprietà che migliorano al variare della quantità di ACN presente nella miscela della gomma NBR [6]

1.2 Processo di produzione

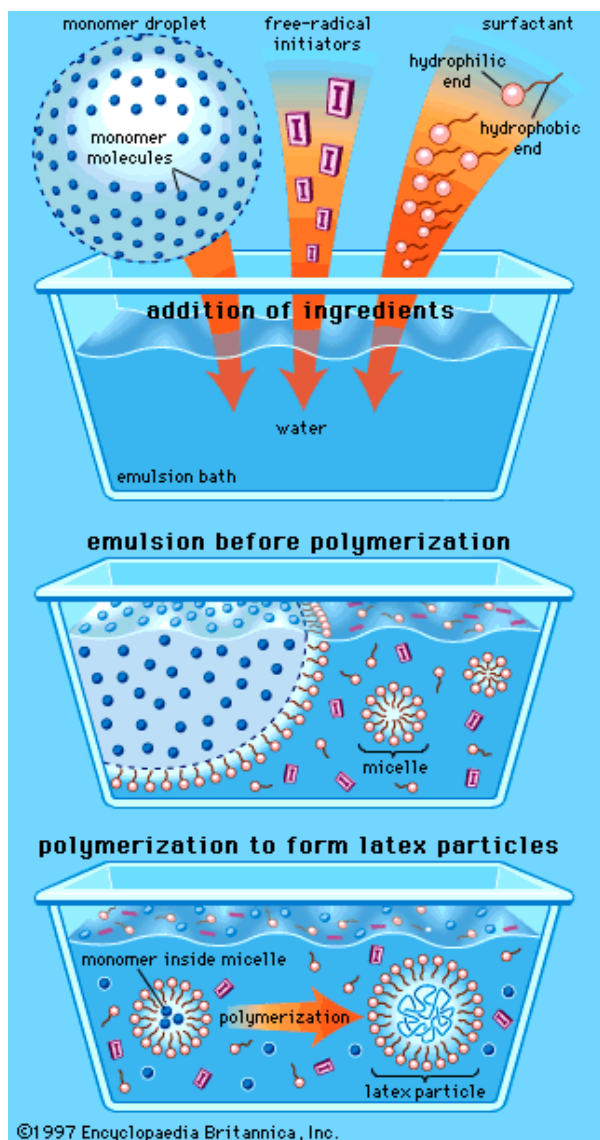


Fig.1.5: Polimerizzazione radicalica in emulsione [4]

La gomma NBR viene prodotta tramite la polimerizzazione radicalica in emulsione. Questa è una tecnica inventata negli anni '20 alla Goodyear Tire e alla Rubber Company ed usa l'acqua come mezzo disperdente del calore di reazione. Nell'acqua vengono inseriti i monomeri di ACN e B con le particelle di emulsionante, gli iniziatori e altri ingredienti necessari. I monomeri, essendo insolubili in acqua, si aggregano in grandi particelle che hanno la funzione di riserva di materiale. Altre particelle più piccole invece vengono circondate dall'emulsionante che le isola completamente. L'emulsionante è l'elemento fondamentale di questo tipo di polimerizzazione. È costituito da molecole di forma allungata con una testa polare (idrofila) ed una coda apolare (idrofoba). A causa della loro forma si aggregano in particelle che isolano completamente il loro interno dall'acqua minimizzando la tensione superficiale.

Si formano in questo modo delle micelle di forma lamellare o sferica (con un diametro di circa 40-80 Å). I monomeri, insolubili in acqua, in parte si aggregano in grandi particelle e in parte si rifugiano all'interno di queste micelle, rigonfiandole. Gli iniziatori sono invece solubili in acqua e vengono quindi disciolti. A questo punto vengono attivati dai radicali presenti in acqua formando una molecola polare che potrà essere assorbita dalle micelle rigonfiate. Qui diffondono all'interno consumando il monomero presente e costruendo lunghe catene. Man mano che il monomero viene consumato all'interno, dell'altro ne migra dall'esterno attraverso l'acqua permettendo alla reazione di continuare. Il processo terminerà quando un altro radicale entra nella micella.

I vantaggi di questo tipo di processo sono i seguenti:

- non vi è la necessità di asportare il calore prodotto dalla reazione in quanto l'acqua si comporterà da fluido disperdente,
- si raggiungono pesi molecolari elevatissimi poiché in una micella è in genere presente un solo iniziatore,
- viene consumato quasi tutto il monomero e quello non reagito è recuperabile.

La polimerizzazione radicalica in emulsione può essere eseguita in due modi: a caldo e a freddo. A caldo si intende a temperature comprese tra i 30 e i 40°C, in questo range si hanno maggiori reticolazioni tra le catene appena formate con conseguenti migliori proprietà meccaniche e naturale resistenza al flusso che li rende ideali per poi processi di formatura come stampaggio e estrusione. A freddo si intende a temperature tra i 5 e i 20°C, le catene sono molto più lineari.

Il prodotto finale è un lattice che può essere direttamente usato (es. il Vinavil) oppure può essere coagulato tramite cloruro di calcio e solfato di alluminio, lavato ed essiccato, per poi poter essere inviato ai successivi siti di lavorazione dove verrà lavorato e mescolato a:

- plasticizzanti, utili per ridurre la viscosità del polimero rendendolo più processabile. Possono essere di tipo fisico se non rompono la catena ma indeboliscono le forze intermolecolari che impediscono lo scorrimento delle catene, oppure di tipo chimico se hanno la funzione di ridurre il peso molecolare rompendo le catene. L'effetto è il medesimo ma il metodo chimico non è reversibile.
- Vulcanizzanti, come lo zolfo (S), crea dei legami tra carboni appartenenti a catene diverse rompendo i doppi legami ancora presenti su una catena. In questo modo si ottiene un polimero altamente reticolato. Il processo richiede una temperatura di

attivazione ed è un processo piuttosto lento, per questo motivo vengono aggiunti degli attivatori e degli acceleratori per ridurre la temperatura e il tempo necessario.

- Rinforzanti, come il nerofumo o la silice, aumentano la durezza, la tensione di rottura, la resistenza all'abrasione e allo strappo. Necessitano di una fine dispersione.
- Antidegradanti, servono ad evitare il degrado a causa di ozono e ossigeno presenti nell'aria che andrebbero ad attaccare i doppi legami rimasti nelle catene del butadiene. Dispersi all'interno del polimero si possono sacrificare al posto dei doppi legami(ammine o fenoli) oppure creano una barriera sulla superficie del polimero(idrocarburi alifatici o alcani).
- Adesivi, resine che hanno la funzione di migliorare le proprietà di adesione.

Altri metodi utili per migliorare alcune proprietà dell'NBR sono l'aggiunta di acido carbossilico(<10%) e l'idrogenazione. Nel primo caso si ha la formazione di un polimero più resistente a trazione, allo strappo e all'abrasione(XNBR). Si ha però un aumento della deformazione permanente, una diminuzione della resistenza all'acqua e della resilienza e un generale peggioramento delle proprietà alle basse temperature. L'idrogenazione migliora tutte le proprietà meccaniche dell'NBR classica e l'inerzia chimica, migliorando notevolmente la resistenza all'invecchiamento, al calore e all'abrasione. L'idrogeno col quale viene arricchita va ad attaccare i doppi legami insaturi del butadiene rendendolo molto meno reattivo. Il processo di idrogenazione è piuttosto costoso e viene quindi evitato quando non necessario o se le temperature di lavoro non sono elevate. Una gomma NBR può lavorare in un campo di temperature che è inferiore ai 100°C mentre l'HNBR si può spingere fino ai 150°C. Per questo motivo è stata scelta questa forma nobile per produrre il lotto pilota di HRDelta. In seguito sarà possibile utilizzare una gomma meno costosa come l'NBR per ridurre i costi di produzione.

Di seguito è riportata una tabella che indica la variazione di alcune proprietà incrociando la percentuale di ACN con diversi fluidi coi quali può venire a contatto nelle relative applicazioni dopo un definito numero di ore ad una data temperatura.

% ACN		43-45	34-36	22-24	16-18
Insaturazione		Alta	Alta	Alta	Alta
Durezza ShA	Pti	71	73	68	65
Carico rottura	Mpa	25	22	23	18
Allungamento	%	270	280	250	240
Lacerazione	KN/m	32	32	30	22
Compression set ASTM_D-395/B 70h@1 50°C	%	19	20	21	21
Gehmann/T10	°C	-20	-25	-30	-31
Aria 70h@1 50°C					
Durezza ShA	Pti	+6	+2	+5	+6
Carico rottura	%	+5	+5	0	+2
Allungamento	%	-5	-8	-10	-7
Fluido 8, 70H@40°C					
Durezza ShA	Pti	-15	-16	-15	-18
Carico rottura	%	-28	-42	-60	-68
Allungamento	%	-20	-30	-60	-62
Volume	%	+24	+33	+51	+81
ASTM #3 70h@1 50°C					
Durezza ShA	Pti	-5	-10	-15	-22
Carico rottura	%	+15	+10	+20	+22
Allungamento	%	+15	+15	-15	-200
Volume	%	+5	15	28	50
ATF olio Dexron III 70h@1 50°C					
Durezza ShA	Pti	0	-3	-15	-10
Carico rottura	%	+5	-10	-10	-12
Allungamento	%	+5	+10	-10	-13
Volume	%	0	+2	+10	+20

Fig. 1.5: Variazione della proprietà al variare della percentuale di acrilonitrile e condizioni di invecchiamento [5]

1.3 Applicazioni dell'HNBR

Essa viene utilizzata quando sono richieste alte prestazioni o livelli di sicurezza elevati. Viene impiegata nell'industria nucleare, petrolifera e del gas, nel tessile e nelle applicazioni automobilistiche. Vengono costruite guarnizioni statiche o dinamiche per oli motore, per circuiti frenanti e per aria condizionata, cavi, giranti per pompe, cinghie di trasmissione, anelli paraolio, guarnizioni gas.

CAPITOLO 2

PROFILI DI TEMPERATURA

Le guarnizioni sono destinate a riempire le cave scavate su componenti metallici che prevedono il passaggio di un fluido al loro interno. Servono a garantire la tenuta quando 2 elementi vengono chiusi uno sull'altro. Esse vengono messe tra elementi stampati, che posseggono tolleranze rispetto alla geometria di progetto. Per questo la battitura tra i 2 non è garantita ed è necessario inserire tra di essi un oggetto che essendo deformabile è a contatto con entrambe le superfici di interfaccia e ne garantisce la chiusura ermetica. Le guarnizioni che ho osservato sono destinate al componente di una caldaia e verranno posizionate poco prima del bruciatore(quella chiamata:"mixing adapter"), nel miscelatore("impeller housing") e a valle di questo, dove viene aspirata l'aria("airbox").

2.1 Funzionamento di una caldaia

Descriviamo velocemente il funzionamento di una caldaia.

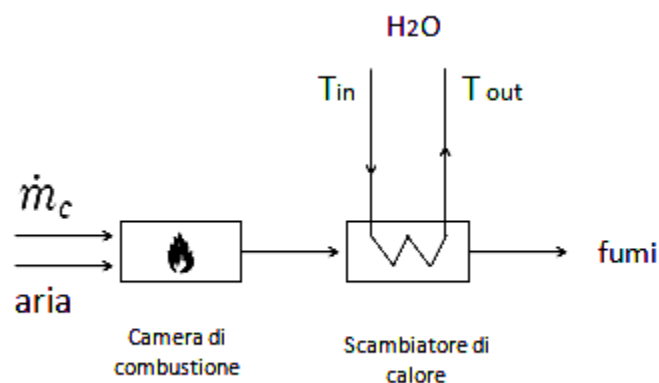


Fig. 2.1: Schema di funzionamento di una caldaia

Essa si basa sulla reazione di combustione, che essendo esotermica, genera il calore necessario per riscaldare l'acqua che poi useremo nelle nostre case. Questo processo prevede l'ossidazione del combustibile(es. il carbonio, \dot{m}_c) e la riduzione del comburente(es. ossigeno presente nell'aria). È necessaria un'energia di attivazione fornita dall'esterno perché non è un

processo spontaneo, una volta fornita però essa si autoalimenta. I combustibili più utilizzati sono gli idrocarburi, il carbone e il gas naturale. Le caldaie presenti nelle nostre case sfruttano gli idrocarburi o il gas naturale. La caratteristica fondamentale che differenzia un combustibile è il potere calorifero che varia a seconda delle molecole che lo compongono (ad esempio per gli idrocarburi il potere calorifero aumenta al diminuire della quantità di carbonio presente in esso).

Il potere calorifico aumenta all'aumentare del contenuto percentuale di idrogeno

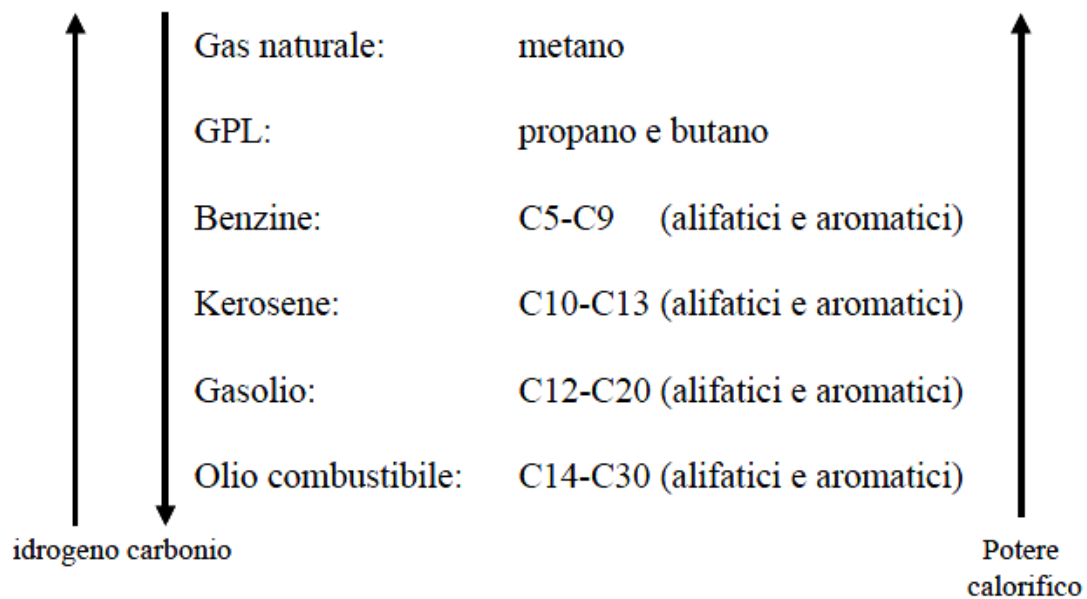
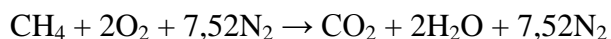


Fig. 2.2 Andamento del potere calorifico in funzione della quantità relativa di idrogeno e carbonio. [6]

L'equazione stechiometrica della combustione totale del metano in aria è la seguente:



La combustione inoltre viene fatta in eccesso d'aria per garantire il totale utilizzo del combustibile. Il rapporto metano/aria sarà quindi superiore ad 1/9. Il calore generato verrà scambiato con l'acqua circolante nello scambiatore a fascio tubiero, essa entra ed esce sempre alle stesse temperature (T_{in} e T_{out}) L'efficienza di una caldaia si basa molto su quest'aspetto. Più calore viene scambiato, ceduto all'acqua, meno sarà quello perso nei fumi di scarico ceduto all'esterno. Per ridurre il più possibile queste perdite negli ultimi anni è stata sviluppata la "caldaia a condensazione", nella quale viene recuperato il calore latente di condensazione del vapore acqueo! I fumi non escono più dal camino a circa 200°C ma a 50°C. E' recuperata un'importante fetta di energia. Un problema derivante dalla

condensazione del vapore acqueo nei fumi è però la formazione di acidi che si depositano sulle pareti del tubo di scarico che vanno raccolti ed estratti per evitare corrosioni premature dei componenti metallici. L'energia che viene persa nei fumi non condensati è circa l'11% dell'energia prodotta nella reazione di combustione. Il rendimento di una caldaia di tipo tradizionale è del 90% circa, esso viene calcolato attraverso il PSI (potere calorifero inferiore) che non considera il calore latente di condensazione assorbito dall'acqua prodotta dalla reazione di combustione.

$$\eta_t = \frac{P_u}{\dot{m}_c H_i}$$

P_u è la potenza utile, \dot{m}_c portata di combustibile, H_i potere calorifico inferiore. Il rendimento di una caldaia a condensazione è tipicamente superiore al 100%. Questo non è assolutamente possibile ma i produttori per poter fare un confronto con le caldaie di tipo tradizionale, compiono volutamente un errore di formula calcolando il rendimento sempre con il PCI e non con il PCS, potere calorifico superiore che considera il calore latente di condensazione del vapore acqueo. Si ha perciò un valore inferiore al denominatore che non tiene conto del calore recuperato dalla condensazione dei fumi.

Nella progettazione e costruzione di una caldaia, il committente dà al produttore una scheda tecnica nella quale si trovano la previsione delle ore e del regime di funzionamento alle quali la caldaia andrà a lavorare. Il produttore dovrà garantire per quell'ambiente di lavoro il perfetto funzionamento del componente che gli è stato commissionato.

2.2 Ricerca temperature di lavoro

Per definire al meglio la campagna sperimentale per predire la vita utile delle guarnizioni, si devono scegliere le tre temperature dalle quali verranno estratti i dati sperimentali. Basandoci sulla previsione delle ore di lavoro ho misurato direttamente sul componente funzionante a regime le temperature alle quali le 3 guarnizioni andranno a lavorare. Inoltre per restare in sicurezza ho considerato le condizioni peggiori di funzionamento per delle guarnizioni, ovvero quando la caldaia lavora al minimo ed usando il combustibile con potere calorifico più alto, il GPL. In questo caso infatti lo smaltimenti di calore è più lento poiché è minore la portata d'acqua che circola nello scambiatore, inoltre viene assorbita meno aria dall'esterno perché dev'essere bruciato meno combustibile quindi il contributo di raffreddamento dell'aria è minore. Un'altra importante conseguenza della minor portata d'aria entrante è la seguente: alla massima potenza, subito dopo il bruciatore, la fiamma, di colore blu (corrispondente ad una maggiore temperatura, minor lunghezza d'onda), si trova ad una distanza di circa 20 mm

da esso. Alla minima potenza invece la fiamma, rossa (corrispondente ad una minore temperatura, lunghezza d'onda maggiore), si trova vicino al bruciatore, circa 5 mm. Nonostante la minore temperatura, la maggiore vicinanza al bruciatore ne provoca un maggiore riscaldamento quindi un raffreddamento meno efficace del bruciatore per irraggiamento e convezione. Per questi motivi posso avere un surriscaldamento di tutti i componenti più probabilmente quando lavoro alla minore potenza perché il calore è smaltito meno velocemente.

Deciso in che condizioni misurare le temperature, dove posizionare le termocoppie?

Avendone a disposizione 8 ho scelto 7 punti che mi possano mostrare al meglio le massime temperature in gioco, l'ottava la sfrutto per determinare la temperatura ambiente. Facendo considerazioni elementari ho deciso di posizionare le termocoppie sopra il bruciatore (termocoppia T2), vicino allo scambiatore e al tubo di scarico dei fumi (T4, T5, T6, T7 e T8), vicino allo scambiatore nella posizione meno areata (T3), tutte sempre a contatto con le guarnizioni.

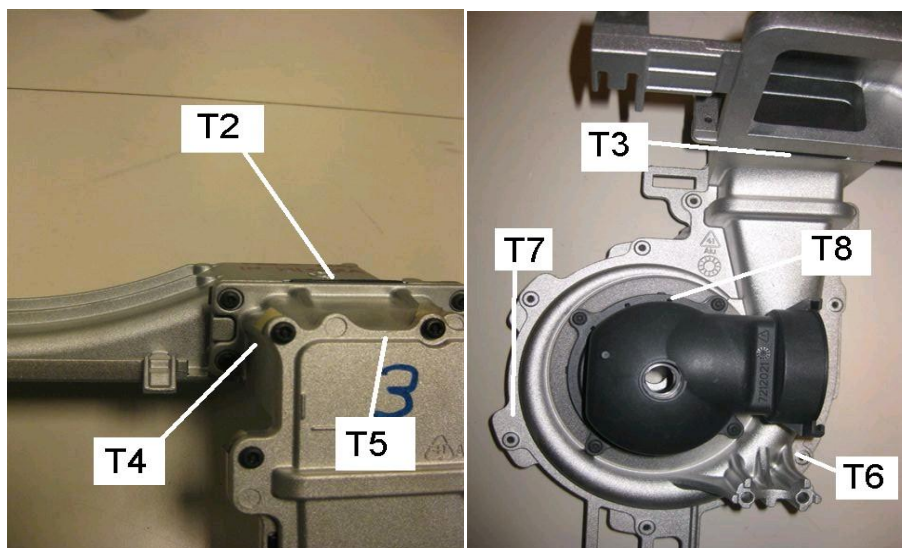


Fig. 2.3: Punti sui quali sono state posizionate le termocoppie

Durante il ciclo di vita di una caldaia ed a seconda del mercato a cui sarà destinata, si potranno avere svariate condizioni di lavoro ed in particolare diverse temperature ambiente. Per questo motivo mi sono proposto di verificare la variazione delle temperature di esercizio a seconda della temperatura ambiente e costruire una funzione che le descriva in modo soddisfacente. Facendo uso della camera climatica presente nel “laboratorio applicazioni” di

SitLaPrecisa spa, in modo da poter regolare a mio piacimento la temperatura ambiente, ho scelto 4 T: 10, 25, 35, 50°C.

2.2.1 Risultati

Di seguito è riportato un riassunto dei dati raccolti e le conclusioni che ho potuto trarne.

# osservaz	Tamb	Tin	Tout	Delta	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
1	9,5	57	73	16	53,5	50	50	44,5	37	37	38
2	25	66,5	77	10,5	54	59	60	57	54,3	53,5	54
3	36	69	80	11	54,7	63	63,7	61,2	58,3	57,8	58,5
4	53	75,8	85,8	10	63,7	65	65,5	63,4	61,4	61,2	61,8

Tabella 2.1: Temperature osservate

Devo appuntare che non è stato possibile mantenere costanti le temperature di entrata e di uscita dell'acqua poiché ho dovuto regolare le portate manualmente non avendo a disposizione un regolatore di flusso automatico. Sono riuscito tuttavia a non far variare la differenza tra queste temperature, fattore di vitale importanza per mantenere costante l'asporto di calore. Inoltre nelle normali condizione di lavoro, il delta della temperatura dell'acqua è di 20°C, avendolo tenuto a circa la metà ho ridotto la quantità di calore assorbita, peggiorando le condizioni di lavoro osservate.

Risultati: Le temperature con bordo rosso sono le più elevate relativamente alle 3 guarnizioni.

Si ha la seguente corrispondenza:

- T4 - "Impeller housing".
- T5 - "Mixing adapter".
- T8 - "Airbox".

Queste sono state messe in funzione della Tamb e ne è stato estratto il seguente grafico:

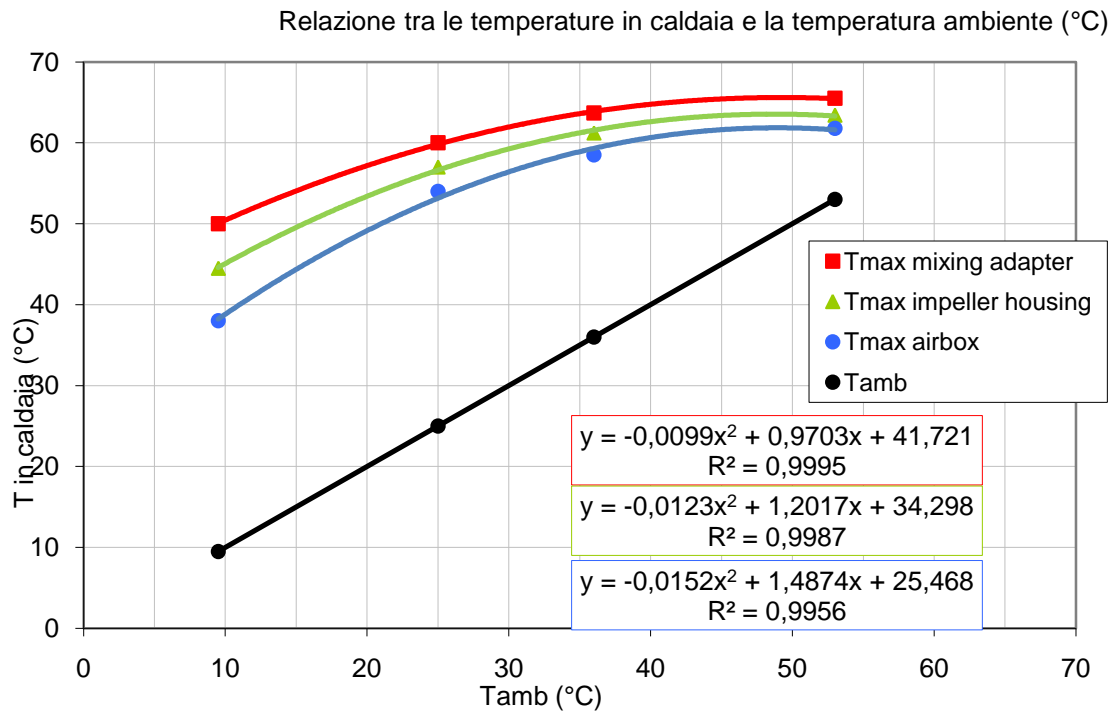


Grafico 2.1: Relazione tra la temperatura in caldaia e la temperatura ambiente

Dal grafico si può osservare che all'aumentare della temperatura ambiente la temperatura di lavoro per ogni guarnizione tende a stabilizzarsi e a rimanere costante. Le temperature rilevate non si discostano molto l'una dall'altra e raggiungono il valore massimo attorno ai 65,5°C sulla guarnizione "Mixing Adapter", che si trova sopra lo scambiatore di calore, vicino al tubo di scarico dei fumi e nella zona più alta del sistema. Si può notare che le curve si stabilizzano e tendono ad un andamento costante nonostante la temperatura ambiente possa ancora salire. Possiamo giustificare questo comportamento dal fatto che una volta che l'aria si è avvicina alla temperatura d'ingresso dell'acqua, questa non contribuisca più in modo soddisfacente al refrigeramento. Per questo il suo contributo diventa influente, le curve si stabilizzano e si compattano poiché viene a mancare quest'apporto alle guarnizione che più ne beneficiavano.

Personalmente non sono stato in grado di mantenere costante le temperature di ingresso e di uscita dell'acqua in caldaia non avendo avuto a disposizione regolatori automatici di portata. I risultati ottenuti sono tuttavia soddisfacenti e confermano le previsioni basate su osservazioni teoriche fatte prima della raccolta dei dati raccolti e della loro analisi.

A fronte di ciò, sono state definite le temperature alle quali sottoporre ad invecchiamento le nostre guarnizioni: 60, 80 e 100°C. In questo modo si possono fare dei test accelerati secondo l'uguaglianza tempo-temperatura, ma lasciamo al prossimo capitolo la spiegazione della campagna sperimentale.

2.3 Termocoppie

Descriviamo velocemente il principio alla base delle termocoppie.

Una termocoppia è costituita da due fili metallici collegati ad un estremo avente una certa T_1 (*hot junction*) e aventi all'altro estremo una stessa temperatura T_2 (*cold junction*). La tensione che si va a misurare sul giunto freddo agli estremi dei due fili è funzione della differenza di temperatura tra i due giunti. Questo è chiamato effetto Seebeck. Per fare una termocoppia è possibile utilizzare qualsiasi tipo di metalli diversi tra loro.

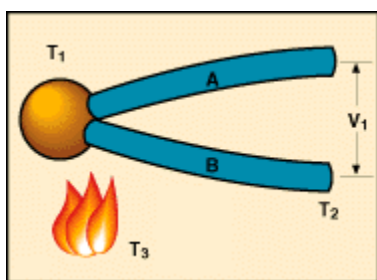


Fig. 2.4: Principio di funzionamento di una termocoppia [7]

Sfortunatamente non è possibile collegare un voltmetro alla termocoppia per misurarne la tensione al capo “freddo” perché questo contatto genererebbe inevitabilmente un'altra giunzione spuria. Per poter eseguire misure di una certa precisione questo effetto va compensato usando una tecnica specifica denominata CJC (Cold Junction Compensation). Questa tecnica si basa sul principio che un terzo metallo inserito tra i due metalli disuguali della giunzione di una termocoppia non causerà alcun effetto assunto che le due giunzioni siano alla stessa temperatura (legge dei metalli intermedi). Questa legge ha un'importante riscontro pratico per la costruzione delle giunzioni di termocoppie. Di seguito vi è un elenco dei vari tipi di termocoppie esistenti con relativa lega e campo di applicazione:

Tipo		Limiti di temperatura (°C)
Simbolo	Materiali	
S	Pt10%Rh - Pt	-50 / 1760
R	Pt13%Rh - Pt	-50 / 1760
B	Pt30%Rh - Pt6%Rh	0 / 1820
E	Cr - Co	-270 / 1000
J	Fe - Co	-210 / 1200
K	Cr - Al	-270 / 1370
T	Cu - Co	-270 / 400
N	Nicrosil - Nisil	-270 / 400 (1) 0 / 1300 (2)

Tab. 2.2: costituenti delle termocoppie e T limite di utilizzo. [7]

Oltre alla resistenza alle alte temperature , anche altre proprietà quali per esempio la resistenza ad ambienti aggressivi e all'ossidazione sono di rilevante importanza, per questo motivo vengono utilizzate queste leghe e questi elementi.

Ciascuna termocoppia ha i suoi ambiti di utilizzo, la possibilità di scegliere fra diversi tipi, ciascuno con i suoi campi di impiego, ha permesso alla termocoppia di essere lo strumento più usato nella misura di temperatura in campo industriale.

CAPITOLO 3

MODELLI UTILIZZATI PER LA PREVISIONE DELLA VITA UTILE

Il principale obiettivo del mio tirocinio è stato quello di prevedere la vita utile delle guarnizioni in HNBR destinate al sistema integrato HRDelta. I modelli di previsione utilizzati sono quello di Arrhenius e quello di Williams-Landel-Ferry(WLF) uniti all'analisi statistica dei dati raccolti. Per l'applicazione di entrambi è necessaria la conoscenza dell'andamento nel tempo a diverse temperature di una proprietà del materiale. In particolare la funzione del compression set rispetto a tempo e temperatura. Per questo motivo per prima cosa sono state costruite queste funzioni, è stata eseguita l'analisi statistica ed in seguito sono stati applicati i modelli citati sopra.

Di seguito descriverò separatamente e in ordine di utilizzo i concetti utilizzati: compression set, intervallo di confidenza, regressione, metodo di Arrhenius e metodo WLF.

3.1 Compression set

Il compression set(CS) è un'importante proprietà degli elastomeri e dei materiali ammortizzanti. Definisce la capacità del materiale a recuperare lo spessore iniziale successivamente ad uno stato di compressione prolungato nel tempo. Viene calcolato secondo la formula in figura 2.2, dove h_0 rappresenta lo spessore iniziale, h_1 lo spessore in compressione e h_2 lo spessore recuperato dopo un tempo t_2 definito.

$$\text{CS in \%} = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100$$

Fig.3.1 Calcolo compression set. [8]

Un CS del 100% ci informa che non ci sono forze che possano far recuperare nemmeno una parte dello spessore iniziale. È il caso peggiore, nel quale il componente non è più in grado di svolgere la propria funzione e va sostituito. Un CS dello 0% invece rappresenta il caso ideale di perfetta elasticità. Il componente ha del tutto recuperato la deformazione, come ci si può aspettare non viene mai raggiunto nella pratica. I valori osservabili dipendono da diversi fattori:

- il tempo di compressione
- la temperatura alla quale si esegue la prova
- il tempo dopo il quale viene eseguita la misura dello spessore recuperato.

Gli elastomeri e soprattutto l'HNBR, recuperano la deformazione e si stabilizzano in tempi molto lunghi. Per definire l'esatto valore bisognerebbe aspettare il totale recupero, io l'ho misurato dopo 24 ore dalla decompressione poiché ne è stata recuperata per la maggior parte. Nello stato di compressione, all'interno della gomma si possono verificare trasformazioni fisiche o chimiche che non le permettono di recuperare la deformazione subita. Questo deriva dal riassetamento delle catene polimeriche che si muovono per ridurre l'energia interna del sistema. Possiamo avere fenomeni viscoelastici che deformano il pezzo, serve quindi del tempo per il loro recupero. Oppure può derivare da reazioni chimiche che si sono attivate durante il periodo di stress. Ad esempio la presenza di doppi legami insaturi all'interno delle catene o di residui di agenti vulcanizzanti causano un avanzamento del grado di reticolazione e quindi la deformazione diventa irreversibile. Allora perché non completare la vulcanizzazione prima dell'utilizzo del componente? Non viene fatto perché ciò provocherebbe una minore elasticità, resistenza a flessione e all'invecchiamento, e avrebbe

caratteristiche differenti, magari inutili, per l'applicazione alla quale deve essere destinata. È necessario nella maggior parte dei casi conciliare le diverse proprietà del materiale in funzione delle caratteristiche richieste.

Questi fenomeni di degrado com'è noto, sono lenti. Servono quindi tempi dell'ordine di anni per osservarli. Il principio di uguaglianza tempo-temperatura afferma che è possibile ottenere gli stessi risultati o aumentando la durata dell'esperimento ad una data temperatura o eseguendo l'esperimento ad una temperatura superiore. Una temperatura più elevata può accelerare le reazioni, ad es. diminuendo la viscosità e attivando processi. Per questo motivo si progettano i test a temperature più elevate rispetto a quelle di un futuro utilizzo.

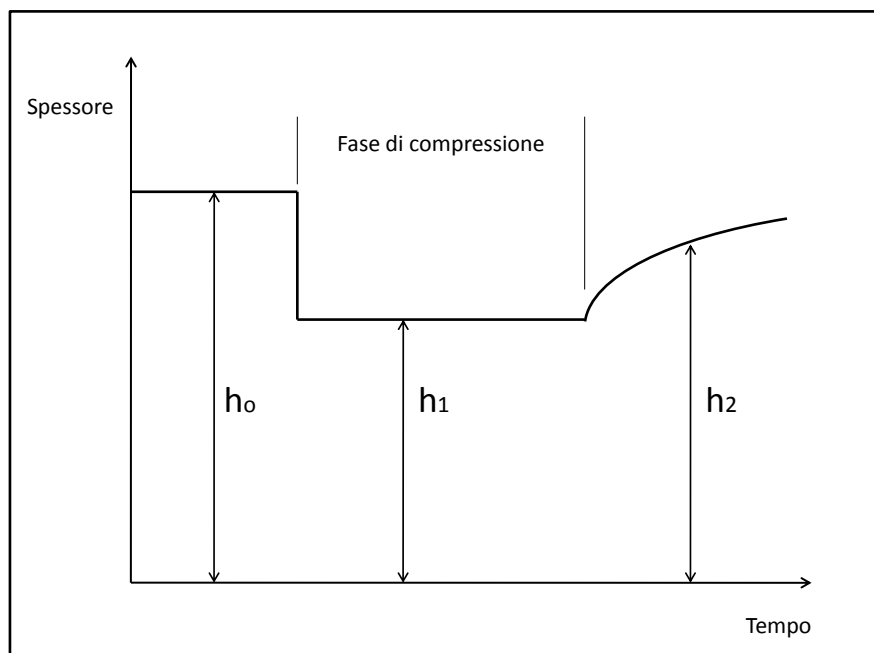


Fig. 3.2 : Andamento dello spessore del campione nel tempo

In figura 2.3 è mostrato l'andamento dello spessore nel tempo. Inizialmente il campione ha uno spessore h_0 , in seguito all'applicazione del carico si riduce al valore h_1 . Una volta rimosso il carico il campione recupera nel tempo al proprio spessore h_2 è una funzione del tempo.

3.2 Intervallo di confidenza

L'intervallo di confidenza è un'importante strumento della statistica inferenziale. Quando non è conoscibile il valore reale di un parametro, ad esempio il compression set di una guarnizione dopo un definito ciclo di lavoro, la media può non essere un dato sufficiente per prendere decisioni su tutta la popolazione. Infatti la media non ci informa sulla dispersione del

campione esaminato . Per questo motivo si preferisce costruire un intervallo di confidenza relativo al campione preso in esame(nel nostro caso il numero di pezzi di guarnizione usati nella campagna). L'intervallo trovato è costruito in base alla varianza del campione e alla “confidenza” voluta($1-\alpha$), più sarà grande la confidenza più sarà ampio il nostro intervallo. In pratica all'interno di esso si troveranno la percentuale voluta di campioni.

La formula per calcolare l'intervallo di confidenza è la seguente:

$$\left(\bar{X}_n - t_{\frac{1+\alpha}{2}}(n-1) \cdot \sqrt{\frac{S_n^2}{n}}, \quad \bar{X}_n + t_{\frac{1+\alpha}{2}}(n-1) \cdot \sqrt{\frac{S_n^2}{n}} \right)$$

Dove X_n è la media aritmetica del campione, t è il parametro che definisce la distribuzione “t di student”(usato quando non è nota né la media reale né la varianza della popolazione), α è la probabilità di errore, S_n la varianza campionaria del campione, n numero di elementi del campione considerato.

Esempio: nella distribuzione normale standard $N(0, 1)$, approssimativamente il 68.26% delle variabili appartiene all'intervallo $(\mu - \sigma, \mu + \sigma)$, il 95.44% all'intervallo $(\mu - 2\sigma, \mu + 2\sigma)$, il 99.73% all'intervallo $(\mu - 3\sigma, \mu + 3\sigma)$.

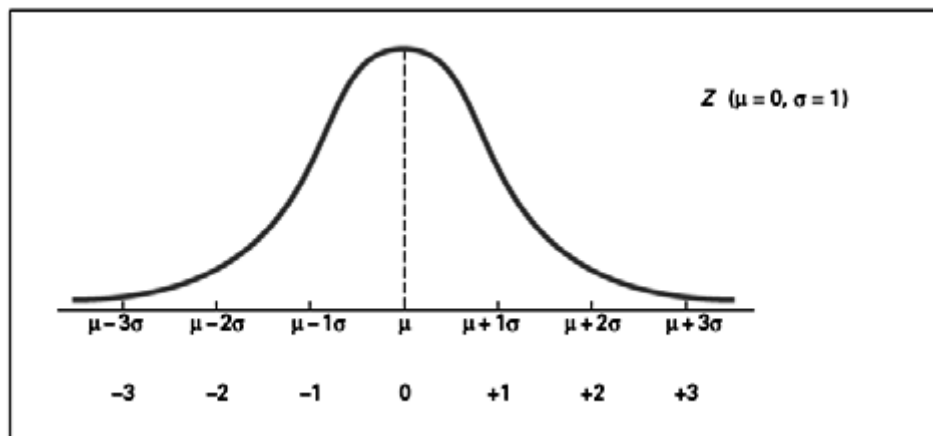


Fig.3.3: Distribuzione normale standard [9]

3.3 Regressione

La regressione è un metodo matematico usato in moltissime discipline per determinare la miglior curva che approssima una serie di dati osservati. Se ne ricava una legge matematica(una retta, una curva esponenziale, una funzione potenza, ecc.) che descriva la loro distribuzione. Questa curva continua ci permette di sapere cosa succede al di fuori della distribuzione discreta dei dati a disposizione. Si possono ottenere in questo modo

informazioni estrapolando da essa un dato mancante o che non si può conoscere sperimentalmente. Come si determina questa funzione? Uno dei metodi più largamente usati in campo scientifico è il “metodo dei minimi quadrati”. Esso si basa sul rendere minima la somma degli scarti al quadrato. Preso un campione di dati, come quello in figura,

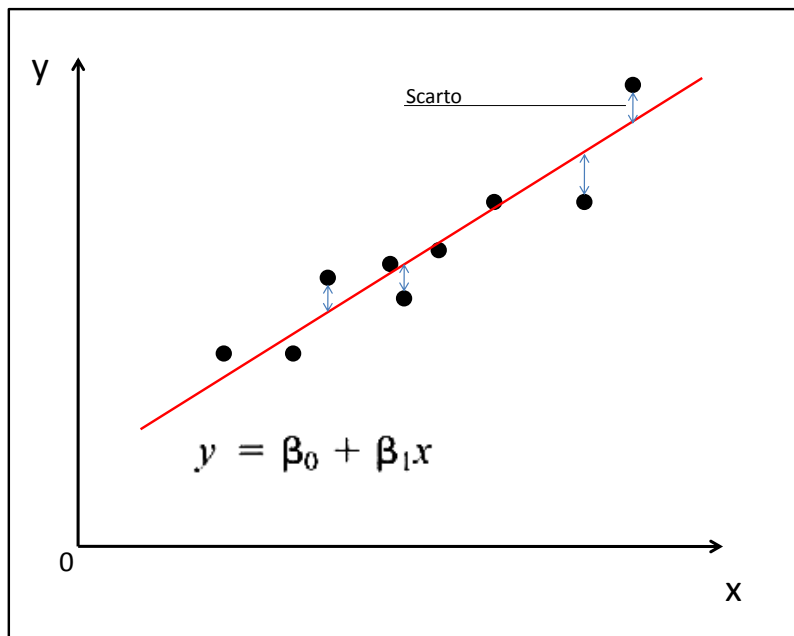


Fig.3.4 : Retta di regressione

e scelta la funzione di regressione,

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \epsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

una retta in questo caso, è possibile calcolare coefficiente angolare e termine noto della retta che interpola nel miglior modo possibile i dati. Con L (somma degli scarti al quadrato), devono essere verificate le seguenti equazioni:

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta_0} \right|_{\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_i) = 0$$

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta_1} \right|_{\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_i) x_i = 0$$

Che ci portano a definire:

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = \frac{s_{XY}}{s_X^2}$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{Y} - \hat{\beta}_1 \bar{X}.$$

Per verificare che la regressione eseguita sia accettabile o meno si può calcolare l'indice di determinazione R^2 , compreso tra zero e uno indica la bontà di adattamento dei dati. Questa è massima per $R^2=1$ e nulla per $R^2=0$.

È doveroso ricordare che non ci si deve mai fidare ciecamente della funzione costruita poiché è solo un modello matematico comodo per osservare il comportamento del campione. Allontanarsi dalla zona descritta dal campione porta inevitabilmente a lavorare in una zona sconosciuta dove si conosce solo un probabile comportamento. Ma chi ci garantisce che la funzione non cambi? Per questo motivo è consigliabile non abusare di questi metodi matematici che si basano di un punto di partenza definito ma non che non possono predire il reale punto di arrivo.

3.4 Modello di Arrhenius

Nel 1889, il chimico svedese Svante Arrhenius sviluppò un modello matematico per rappresentare l'influenza della temperatura sulle reazioni chimiche. In chimica ha avuto un enorme successo ed è stato applicato anche in molti altri campi in cui è riscontrata l'influenza della temperatura e sono presenti reazioni chimiche. Anche nella previsione della vita utile delle guarnizioni si è rivelato di enorme utilità ed ha assunto un ruolo molto importante. Studiosi come P. R. Morrel, M. Patel, A. R. Skinner l'hanno applicato allo studio di O-rings in gomma nitrile, mentre M. Le Huy e G. Evrad al caso di tubi in NBR-PVC e altri campioni in HNBR.

Per poter essere applicato è richiesta la conoscenza dell'andamento nel tempo a diverse temperature di una proprietà del materiale che ovviamente deve essere dipendente da reazioni chimiche. Nel nostro caso abbiamo scelto il Compression Set. L'uso di diverse temperature, più elevate rispetto a quelle di lavoro permette di accelerare i fenomeni di degradazione fisico-chimici del materiale, grazie all'equivalenza tempo-temperatura, poiché generalmente la vita utile di un materiale è troppo lunga perché si possano attendere i risultati del comportamento in esercizio. Si deve stare attenti a non scegliere temperature che potrebbero innescare meccanismi di invecchiamento che possano alterare la proprietà che si vuole osservare.

3.4.1 Applicazione del modello

Vediamo ora con un esempio generale come si applica questo modello.

Il punto di partenza sono le curve, corrispondenti a diverse temperature (ad esempio 3), che descrivono l'andamento nel tempo di una qualsiasi proprietà y .

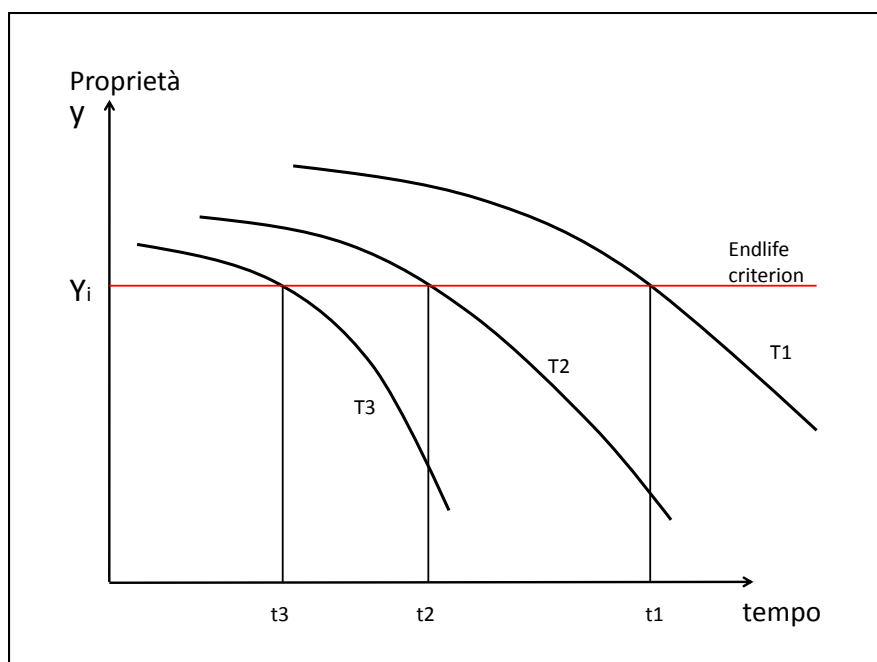


Fig. 3.5 : Andamento della proprietà generica nel tempo

Si stabilisce un valore limite y_i (*endlife criterion*) della proprietà analizzata, sotto o sopra del quale non si vuole o non si può andare se si vogliono garantire le prestazioni richieste al materiale. Scelto

y_i , le curve saranno intersecate ciascuna a un valore del tempo differente: nel grafico, t_1 per la curva a temperatura T_1 , t_2 per la curva a T_2 e t_3 per la curva a T_3 . Ora si costruisca un grafico con le coppie di valori trovati, mettendo in ascissa $1/T$ e in ordinata $\ln(t)$. A questo punto se ne ricavi tramite il metodo dei minimi quadrati la retta di regressione.

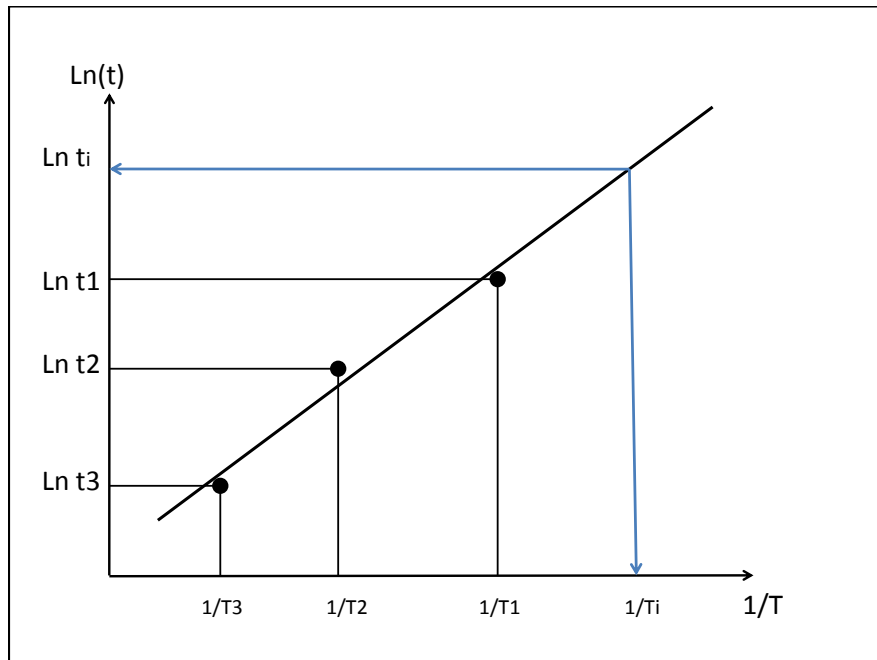


Fig. 3.6 : Estrapolazione della curva di Arrhenius

Estrapolando sarà possibile prevedere a qualsiasi temperatura T_i in quanto tempo il materiale raggiungerà il valore y_i che ci interessa.

Come ho già spiegato nella regressione, l'estrapolazione attraverso la curva di Arrhenius sarà più corrispondente alle reali proprietà finché si lavorerà a temperature che non si discostano troppo da quelle utilizzate per costruire le curve iniziali.

Tutti i modelli hanno dei limiti, il punto dolente si trova spesso nella bontà d'adattamento dei dati ai metodi di regressione usati e alla quantità del campione, più è grande, minore sarà l'errore commettabile, oppure nella riproducibilità delle condizioni di lavoro. Eseguire un test in condizioni che non riproducono fedelmente quelle reali può portare a risultati totalmente devianti, compromettendo il giudizio sul materiale.

3.5 Modello di Williams-Landel-Ferry

Il modello di William Landel Ferry è nato per descrivere i fenomeni di viscoelasticità. Viene utilizzato anche nella previsione della vita utile di elastomeri quando i processi di invecchiamento sono regolati da processi viscoelastici, come fenomeni di creep o di rilassamento degli sforzi. Allo stesso modo di Arrhenius, si basa sull'equivalenza tempo-temperatura. Ovvero sull'accelerazione del degrado tramite l'esposizione a temperature più elevate rispetto a quelle di utilizzo. A basse temperature l'ottenimento di curve complete che descrivono il degrado del materiale richiederebbe tempi lunghissimi, anche anni, e quindi esperimenti del genere risulterebbero complicati e onerosi.

Si precisa che in letteratura non si sono trovate tracce dell'utilizzo del modello WLF per le

curve di compression set, ma solo per curve di creep e di rilassamento degli sforzi: è parso comunque di notevole interesse confrontare le previsioni ottenute col modello di Arrhenius con i risultati del modello WLF. [8-materiale didattico brusatin]

Vediamo ora con un esempio generale come si applica questo modello.

3.5.1 Applicazione del modello

Il punto di partenza sono, esattamente come per Arrhenius, le curve corrispondenti a diverse temperature, almeno 3, che descrivono l'andamento nel tempo della proprietà osservata. Il metodo consiste nel mantenere invariata la posizione di una curva presa come riferimento (quella a temperatura più bassa) e si traslare tutte le altre fino a ottenere una parziale sovrapposizione. Questa operazione è riportata in figura 2.6

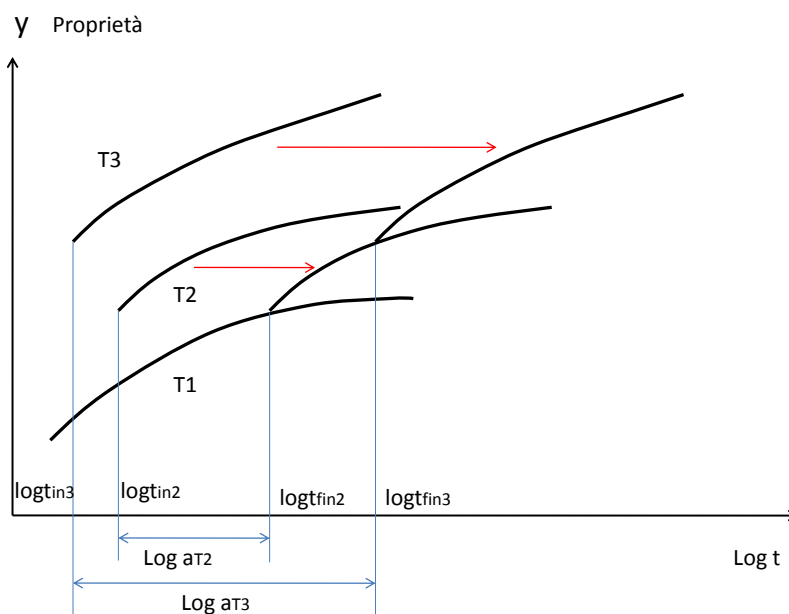


Fig.3.7 : Applicazione del metodo WLF

Dalla sovrapposizione si ottiene una curva maestra riferita a T_{01} . Si individua, quindi, una relazione tra la temperatura di ciascuna curva e l'entità del rispettivo spostamento lungo l'asse delle ascisse, la cui formulazione matematica è stata ricavata da Williams-Landel-Ferry:

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}$$

Per l'applicazione del modello è innanzitutto indispensabile ricavare le costanti C_1 e C_2

per il materiale di interesse, partendo dalla formulazione matematica. Lo spostamento delle curve dev'essere ricavato graficamente.

$$\log_{10} a_T = \log t_{fin} - \log t_{in} = \log_{10} \left(\frac{t_{fin}}{t_{in}} \right) \quad \rightarrow \quad a_T = \frac{t_{fin}}{t_{in}}$$

Disponendo di $\log a_T$ per le due curve e mettendo a sistema le due equazioni WLF per le temperature T_2 e T_3 possono essere calcolate le costanti C_1 e C_2 :

$$\begin{cases} \log_{10} a_{T_2} = \frac{-C_1(T_2 - T_1)}{C_2 + (T_2 - T_1)} \\ \log_{10} a_{T_3} = \frac{-C_1(T_3 - T_1)}{C_2 + (T_3 - T_1)} \end{cases} \quad \rightarrow \quad C_1=a; \quad C_2=b$$

Note le costanti, l'equazione WLF può essere utilizzata per ricavare a_T per altre temperature di

interesse e per le quali non si dispone dei dati sperimentali. È bene sottolineare, però, che più ci si allontana dal range di temperature entro cui si trovano le curve sperimentali e meno la previsione sarà accurata.

Si supponga di aver ottenuto

$$a_{T_i} = \exp \left(\frac{-a(T_i - T_{rif})}{b + (T_i - T_{rif})} \right)$$

Ora, sulla curva maestra valida per la temperatura di riferimento T_{rif} , è possibile individuare il tempo t_{rif} a cui viene raggiunto il valore di compression set deciso come limite.

Il tempo t_i per raggiungere lo stesso valore di compression set alla temperatura T_i sarà pari a:

$$t_i = \frac{t_{rif}}{a_{T_i}}$$

Essendo a_{T_i} argomento di un logaritmo, è una quantità positiva: quindi, come è naturale che sia, $t_i < t_{rif}$. Infatti, per raggiungere lo stesso valore di compression set a $T_i > T_{rif}$, saranno sufficienti tempi più modesti, in quanto i meccanismi di degrado risulteranno accelerati.

CAPITOLO 4

CARATTERIZZAZIONE DI GUARNIZIONI IN HNBR

4.1 Descrizione della campagna sperimentale

La principale campagna sperimentale che ho seguito durante il mio periodo di tirocinio ha avuto, come ho già accennato, l'obiettivo della previsione della vita utile delle 3 guarnizioni utilizzate nel sistema integrato HRdelta.

Dopo aver scelto i metodi di analisi da utilizzare e le condizioni di invecchiamento, è stato prodotto il campione. FIGURE

Per le 3 temperature scelte sono stati utilizzati 9 pezzi per ogni guarnizione. Questi verranno estratti ogni 500 ore (fino a raggiungere le 2500 ore), misurati e reinseriti in forno. La campagna può essere così riassunta:

Temperatura(°C)	Numero pezzi per guarnizione			Totale per temperatura
	Imp.Hous.	Airbox	Mix.Adap.	
60	9	9	9	27
80	9	9	9	27
100	9	9	9	27
Totale per guarnizione	27	27	27	

Tabella 4.1 : Campioni utilizzati

Prima dell'inizio della campagna ogni pezzo è stato misurato con un comparatore millesimale.



Fig. 4.1 : comparatore millesimale



Fig.4.2 : Tesa3D

Per rendere il più preciso possibile la misura ogni cava scavata all'interno di una piastra d'alluminio è stata misurata con la Tesa3D, macchina per misurazioni molto accurate per il dimensionamento di campioni. In questo modo abbiamo potuto ridurre al minimo l'errore che sarebbe nato dal considerare tutte uguali le profondità delle cave intagliate nella piastra. In seguito ognuno è stato posizionato nell'apposita cava e messo in forno. Dopo 500 ore viene estratto e misurato nuovamente, posizionato e reinserto in forno.

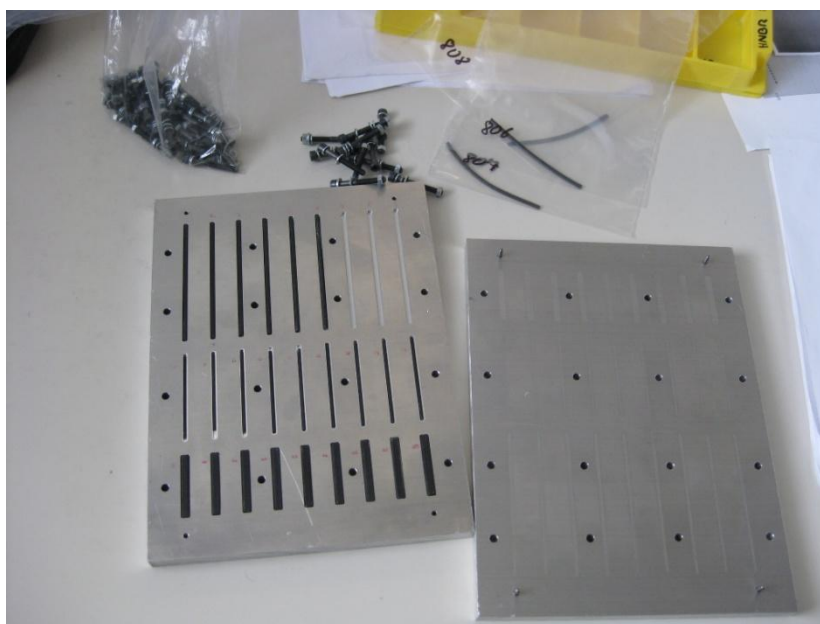


Fig. 4.3: collocazione dei campioni in piastra

Misurati gli spessori è stato calcolato il compression set ad ogni estrazione e sono stati costruiti i grafici che mostrano l'andamento nel tempo facendo la media dei 9 campioni per guarnizione. Riportiamo di seguito i risultati ottenuti, procedendo con una guarnizione alla volta.

4.2 : IMPELLER HOUSING

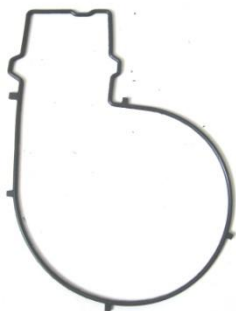


Fig. 4.4 : Guarnizione Impeller Housing

4.2.1 Compression set

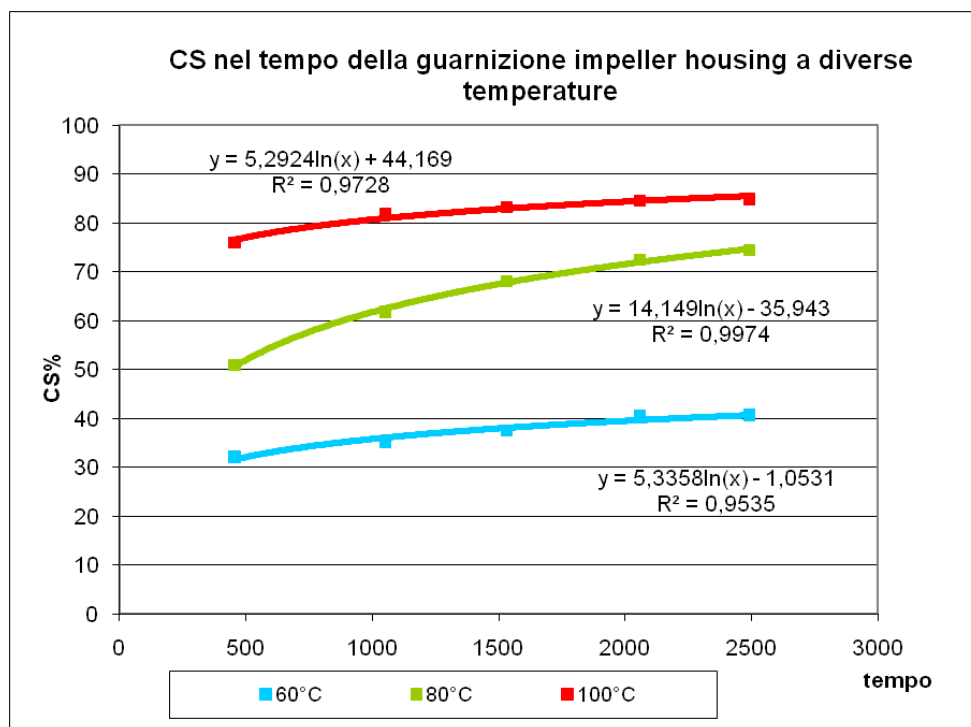


Grafico 4.1 : Compression set in funzione del tempo

Il grafico 4.1 mostra l'andamento delle curve relative alle 3 temperature per la guarnizione Impeller Housing. Si può notare che più la temperatura è elevata più sono elevati i valori corrispondenti a tali curve. Inoltre la curva ad 80°C presenta una pendenza maggiore dovuta ad una maggiore velocità di degradazione in quell'arco di tempo.

4.2.2 Costruzione dell'intervallo di confidenza

Dai compression set ottenuti per ogni singolo punto, possiamo calcolare la deviazione standard campionaria, tali valori sono riassunti nella seguente tabella:

Guarnizione									
Impeller Housing			Airbox			Mixing Adapter			
Temperatura (°C)									
ore	60	80	100	60	80	100	60	80	100
500	9	10	11	9	8	8	5	5	5
1000	11	10	10	9	8	10	5	4	4
1500	10	10	10	8	8	8	5	4	3
2000	11	10	8	9	10	7	5	3	3
2500	11	9	8	8	9	7	5	4	4
media	10	10	9	8	9	8	5	4	4

Tabella 4.2 : Deviazione standard campionaria

Notiamo che la dispersione dei valori è di circa dieci unità per l'Impeller Housing e per l'Airbox e di 5 unità per il Mixing Adapter. Vista la variabilità dei campioni è utile costruire un intervallo di confidenza per non sopravvalutare la resistenza delle guarnizioni. A noi interessa infatti che la quasi totalità delle guarnizioni abbia un comportamento migliore di quello che useremo per predire la vita utile. Per questo motivo, restando in sicurezza, utilizzeremo l'intervallo di confidenza superiore, ovvero quello con cs più elevato, come parametro di valutazione, con una confidenza del 95%. Sottovalutando quindi il materiale.

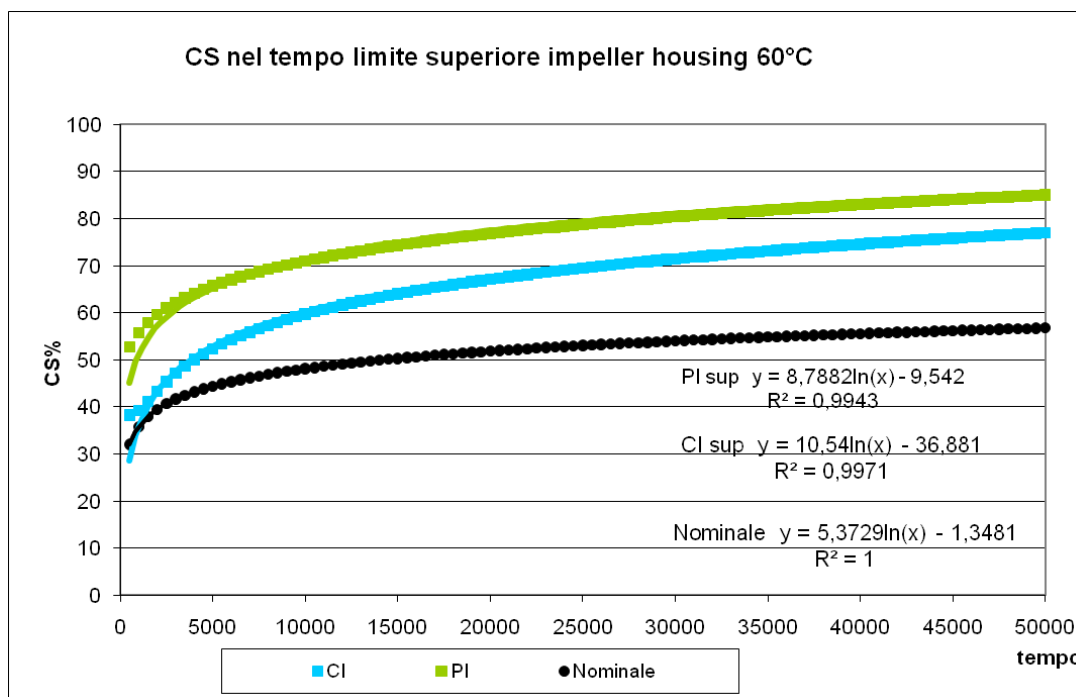


Grafico 4.2 : Compression set Nominale, Intervallo di confidenza superiore e Intervallo di predizione superiore in funzione del tempo alla temperature di 60°C

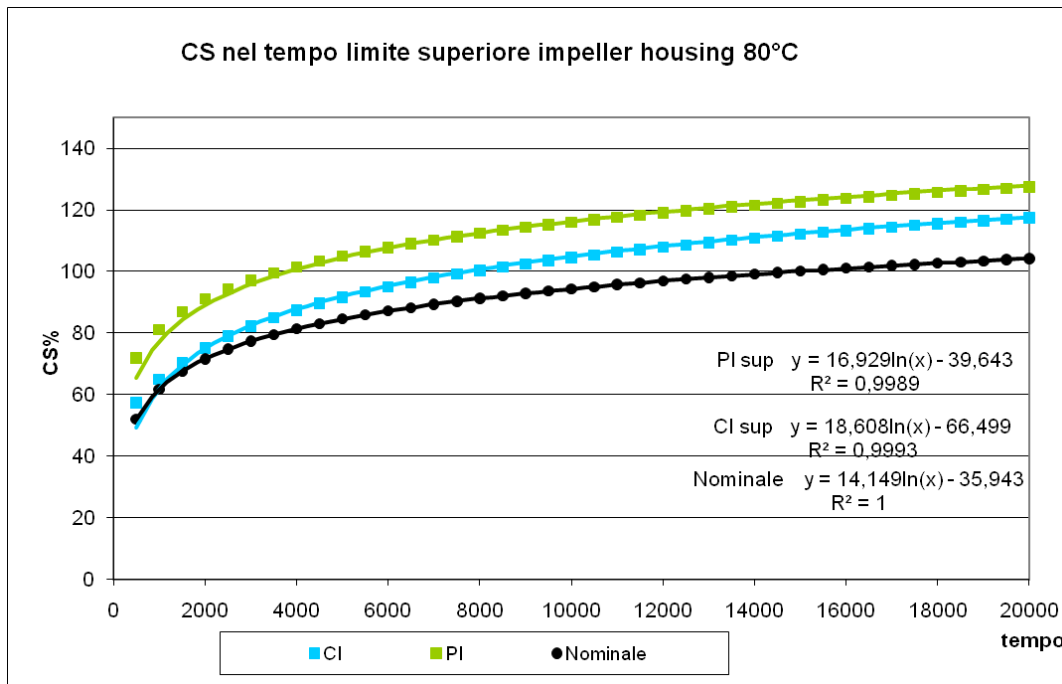


Grafico 4.3 : Compression set Nominale, Intervallo di confidenza superiore e Intervallo di predizione superiore in funzione del tempo alla temperature di 80°C

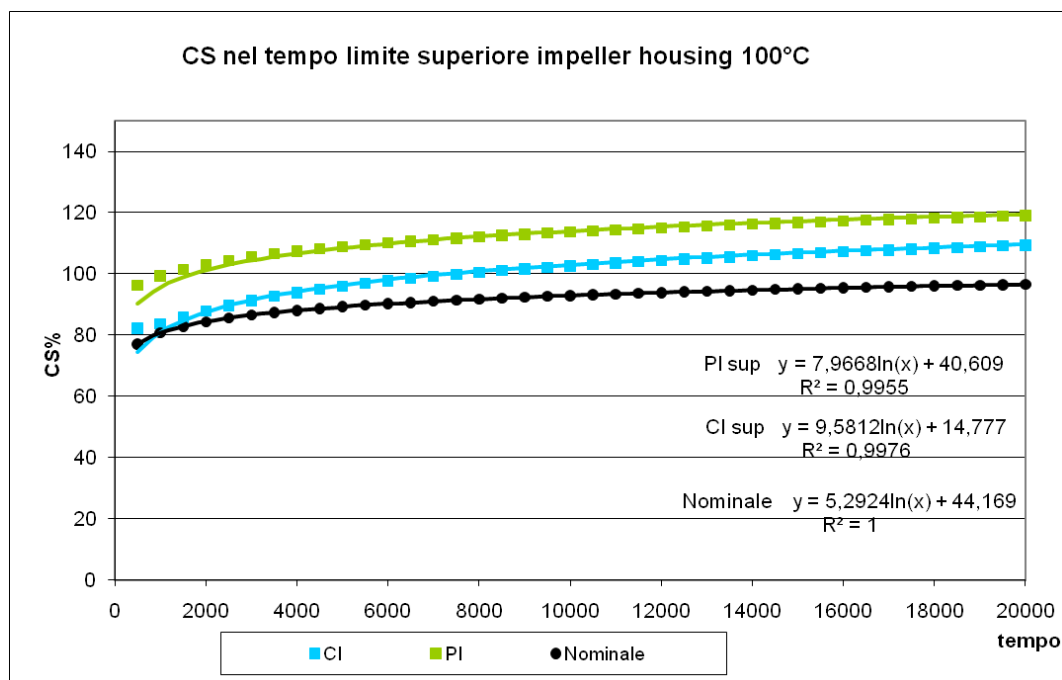


Grafico 4.4 : Compression set Nominale, Intervallo di confidenza superiore e Intervallo di predizione superiore in funzione del tempo alla temperature di 100°C

Nei grafici precedenti sono state riportate le curve di compression set con il relativo intervallo di confidenza superiore. Come ci aspettavamo l'intervallo di confidenza genera valori superiori, che intersecano molto prima il 100% del cs. È stato inserito anche l'intervallo di predizione superiore come elemento di confronto. Esso predice la distribuzione di punti

individuali ovvero rappresenta il limite entro cui cadranno future misure. Non è stato usato nelle analisi seguenti perché non è mai stato applicato in letteratura come metodo di indagine a fini decisionali.

A questo punto possiamo applicare i metodi di previsione della vita utile: di Arrhenius e WLF.

4.2.3 Applicazione del metodo di Arrhenius

Abbiamo fissato come massimo valore di compression set l'85%. Oltre questo considereremo la risposta del materiale insufficiente a garantire le prestazioni richieste. Disponendo dell'andamento del compression set, è stato possibile applicare il modello di Arrhenius. Il procedimento è già stato descritto nel paragrafo 3.4. Le curve di regressione sono del tipo $CS\% = a * \ln(t) + b$. Fissato il compression set è possibile ricavare per ogni funzione il tempo necessario per il raggiungimento di tale valore tramite la formula:

$$t = \exp\left(\frac{85-b}{a}\right)$$

Nella seguente tabella sono riportati i tempi calcolati:

Impeller Housing			CI lim Sup 95%		Nominale	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	time	ln(time)	time	ln(time)
60	333,15	0,003002	105205	11,6	9540359	16,1
80	353,15	0,002832	3434	8,1	5155	8,5
100	373,15	0,00268	1524	7,3	2242	7,7

Tabella 4.3 : Tempi per il raggiungimento di un compression set dell'85%

Ricavati i tempi a cui viene raggiunto un compression set pari all'85% per le tre curve a 60, 80, 100°C, si sono potute plottare le tre coppie tempo-temperatura riportate nelle tabelle precedenti ottenendo i seguenti grafici e col metodo dei minimi quadrati, sono state ricavate le costanti c e d per l'equazione di Arrhenius, che descrive la relazione tra tempo e temperatura:

$$\ln(t) = c \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + d$$

dove T è la temperatura assoluta e t il tempo misurato in ore:

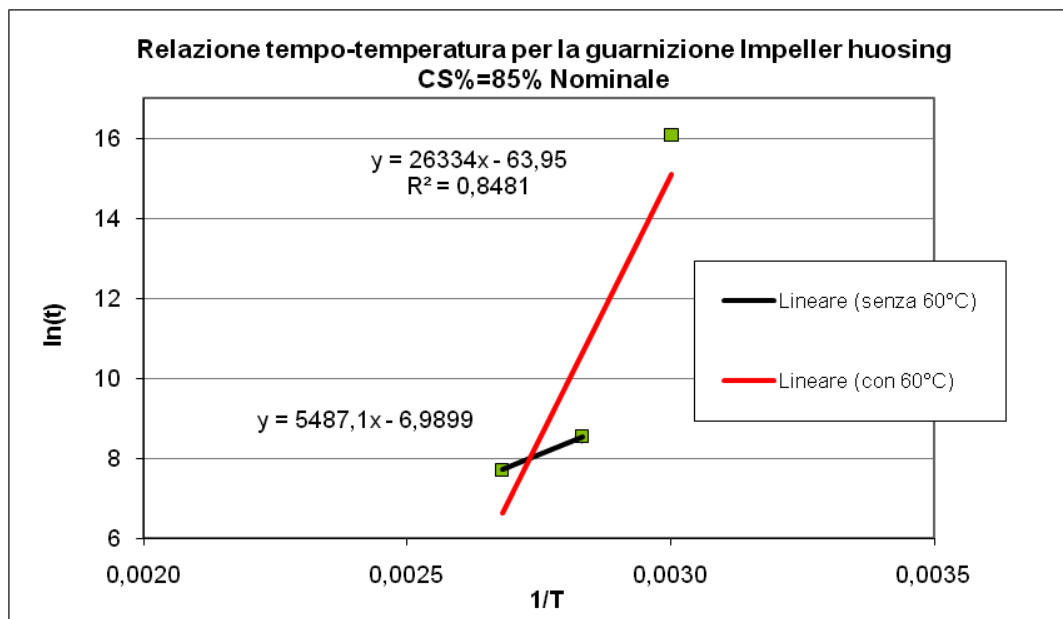


Grafico 4.5 : relazione tempo temperatura a cs=85%

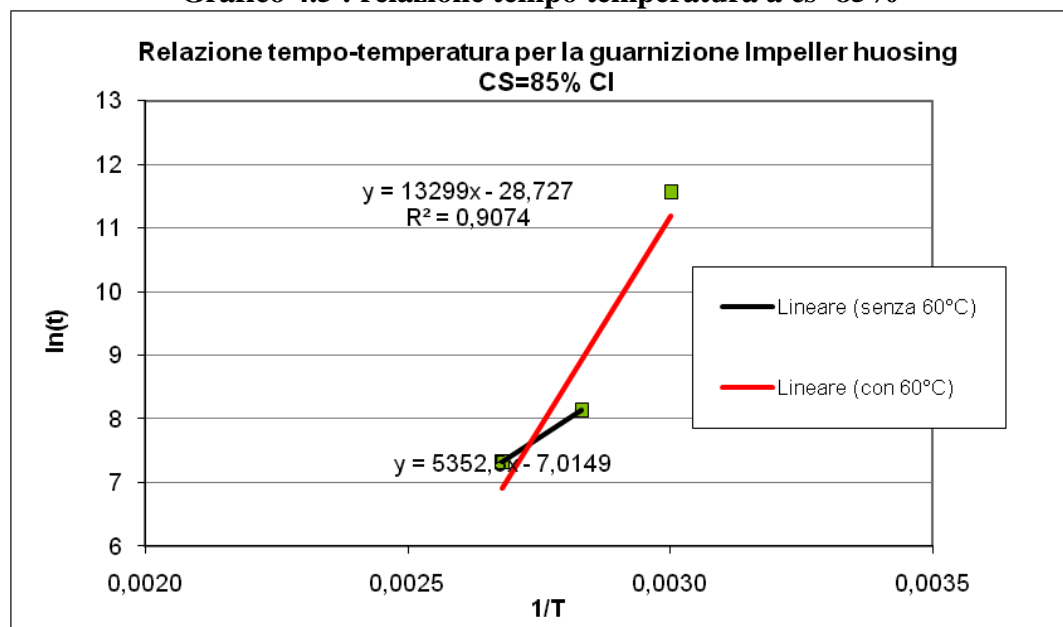


Grafico 4.6 : relazione tempo temperatura a cs=85% relativo all'intervallo di confidenza superiore

Dai precedenti grafici è possibile osservare la bontà di adattamento della regressione ai dati a disposizione. Notiamo che l'indice di determinazione R^2 è alto a sufficienza per poter proseguire col metodo iniziato e considerare attendibili le rette di regressione. Inoltre è stato proposto il confronto eliminando il punto a 60°C che genera dei tempi di raggiungimento del cs massimo troppo elevati, senza senso fisico. Infatti come si può notare dalla tabella 4.3, a 60°C il materiale resisterebbe per milioni di anni, cosa che non è possibile perché in ogni caso il degrado è inevitabile. A fronte di ciò, concludendo, per estrapolazione dalle equazioni ricavate dalla regressione, è stato possibile costruire il grafico che permette di prevedere

agevolmente la vita utile dei componenti studiati (riportata in ordinata), in funzione della temperatura di esercizio (in ascissa):

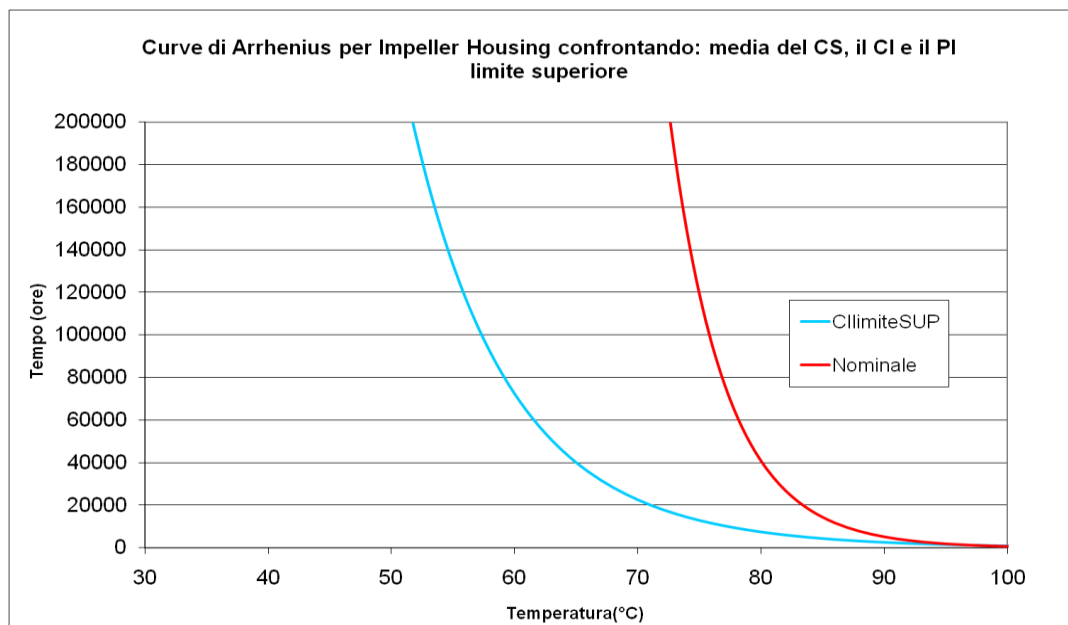


Grafico 4.7 : confronto della relazione tempo temperatura per il compression set nominale e l'intervallo di confidenza.

Il grafico ottenuto ci mostra che il limite superiore dell'intervallo di confidenza riduce di molto la vita utile del componente in esame. L'effetto è più evidente maggiore è la dispersione dei dati sperimentali.

4.2.4 Applicazione del modello WLF

Ora è applicato il modello di William Landel Ferry. Il procedimento è stato già descritto nel paragrafo xxx, ora sono riportati i risultati ottenuti. Le curve corrispondono ad CS nominale, il metodo non è stato applicato al limite superiore del CI perché è stato usato unicamente come confronto. Consideriamo separatamente le guarnizioni.

Partendo dalle curve di cs, è stato modificato il grafico mettendo il ascissa il $\log(t)$ in modo da ottenere delle rette. Sono state traslate quelle a 80 e 100°C in modo da ottenere la curva maestra:

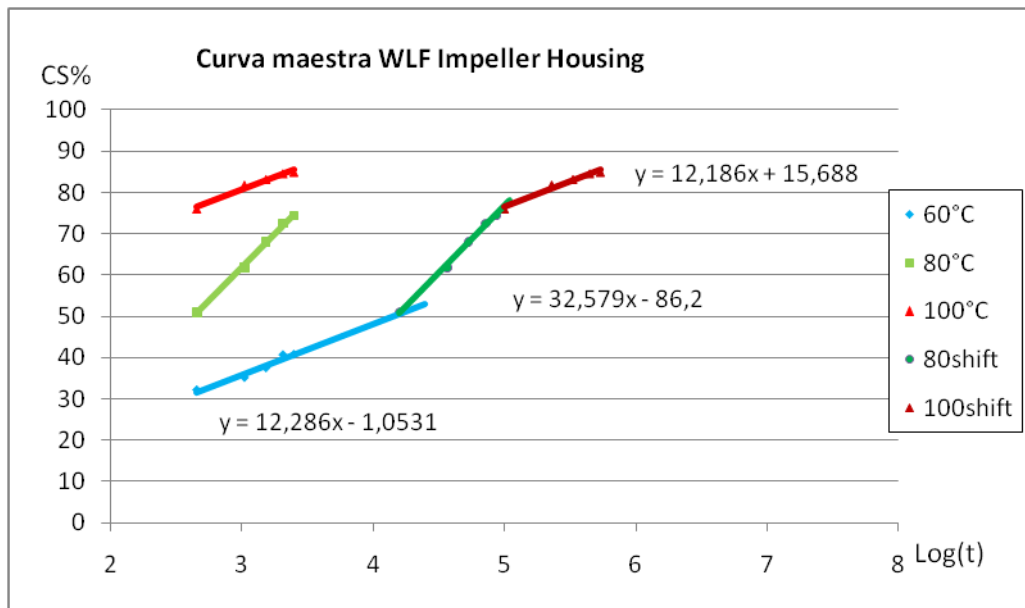


Grafico 4.8 : Applicazione del modello Williams-Landel-Ferry

Graficamente è stato misurato lo shift di tali curve e sono state calcolate le costanti C_1 e C_2

$$\begin{cases} \log_{10} a_{T_{80}} = 1,54 = \frac{-C_1 \cdot (80 - 60)}{C_2 + (80 - 60)} \\ \log_{10} a_{T_{100}} = 2,34 = \frac{-C_1 \cdot (100 - 60)}{C_2 + (100 - 60)} \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_1 = -4,82 \quad C_2 = 42,49$$

Possiamo quindi concludere calcolare in quanto tempo la guarnizione raggiungerà il compression set dell'85% a qualsiasi temperatura. Riportiamo in tabella alcuni valori calcolati:

T (°C)	Wlf
60	487293
80	13970
100	2242

4.2.5 CONFRONTO WLF E ARRHENIUS

Si confrontino le previsioni ottenute dall'applicazione dei 2 modelli:

T (°C)	Arrhenius	Wlf
60	9540359	487293
80	5155	13970
100	2242	2242

Si può notare che le previsioni sono differenti soprattutto a basse temperature. È possibile fare le seguenti considerazioni: il metodo Wlf presenta dei tempi inferiori rispetto a quello di

Arrhenius per quanto riguarda la temperatura a 60°C ma per temperature più alte presenta valori maggiori. A 100°C le 2 temperature si eguagliano. Ciò può portare a pensare che per basse temperature la componente fisica sia preponderante rispetto a quella chimica, evidentemente le reazioni chimiche a 60°C non hanno l'energia sufficiente per attivarsi. A temperature superiori invece è questa che prende il sopravvento ed accelera il degrado del materiale.

4.3 AIRBOX



Fig. 4.8 : Guarnizione Airbox

4.3.1 Compression set

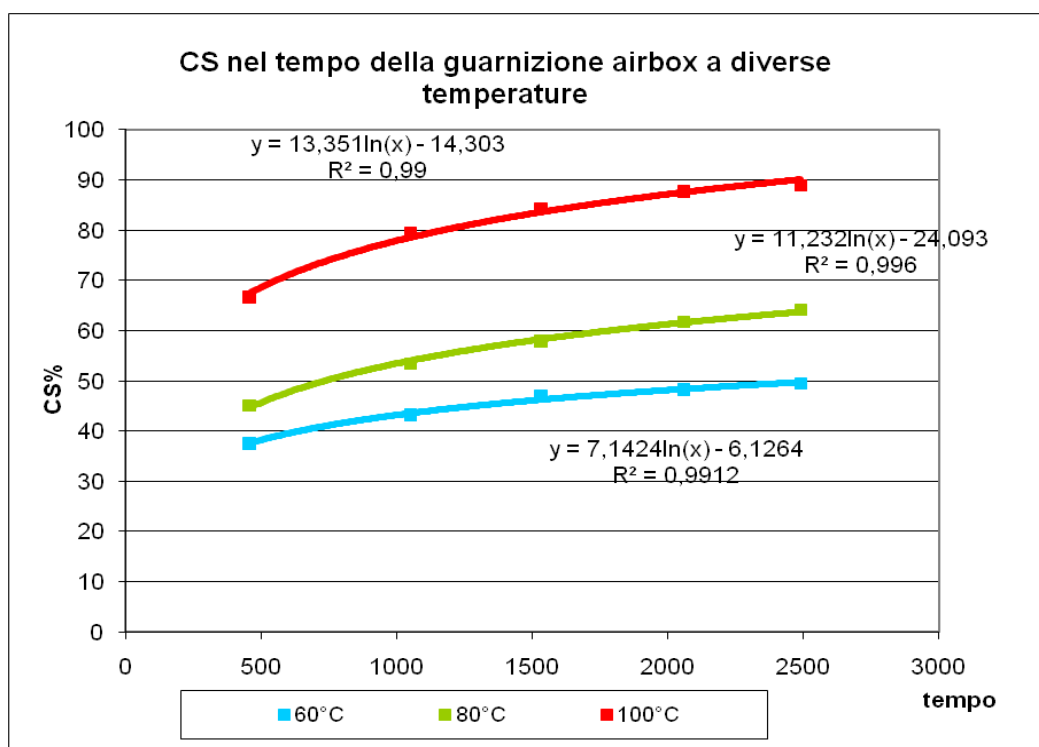


Grafico 4.9 : Compression set in funzione del tempo

Il grafico 4.9 mostra l'andamento delle curve relative alle 3 temperature per la guarnizione Airbox. Si può notare che più la temperatura è elevata più sono elevati i valori corrispondenti a tali curve.

4.3.2 Intervallo di confidenza

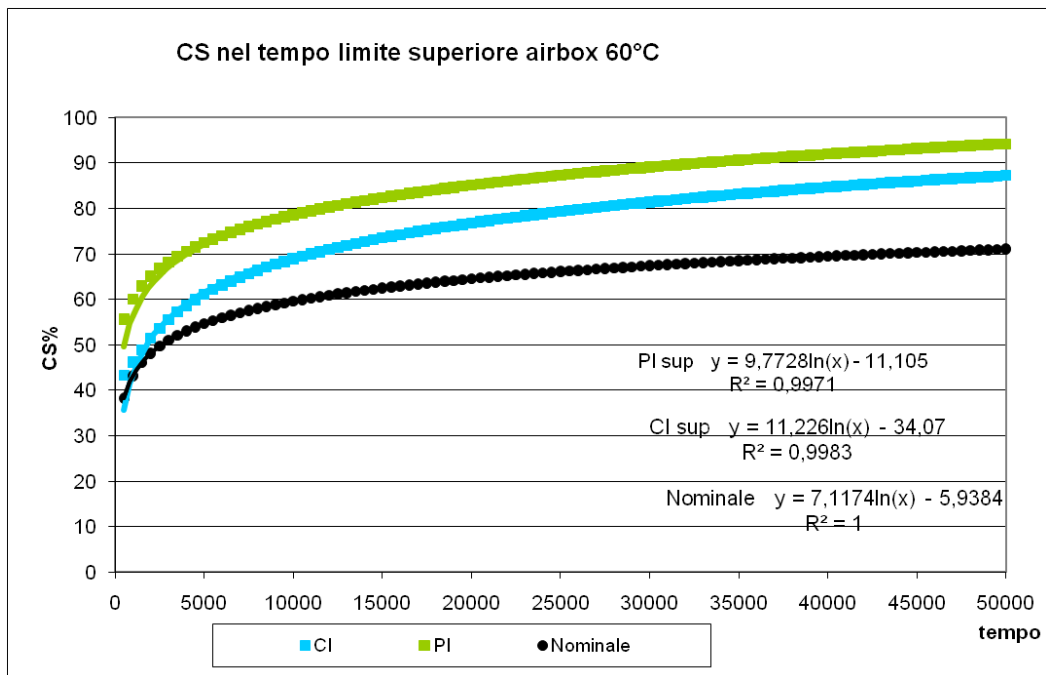


Grafico 4.10 : Compression set Nominale, Intervallo di confidenza superiore e Intervallo di predizione superiore in funzione del tempo alla temperature di 60°C

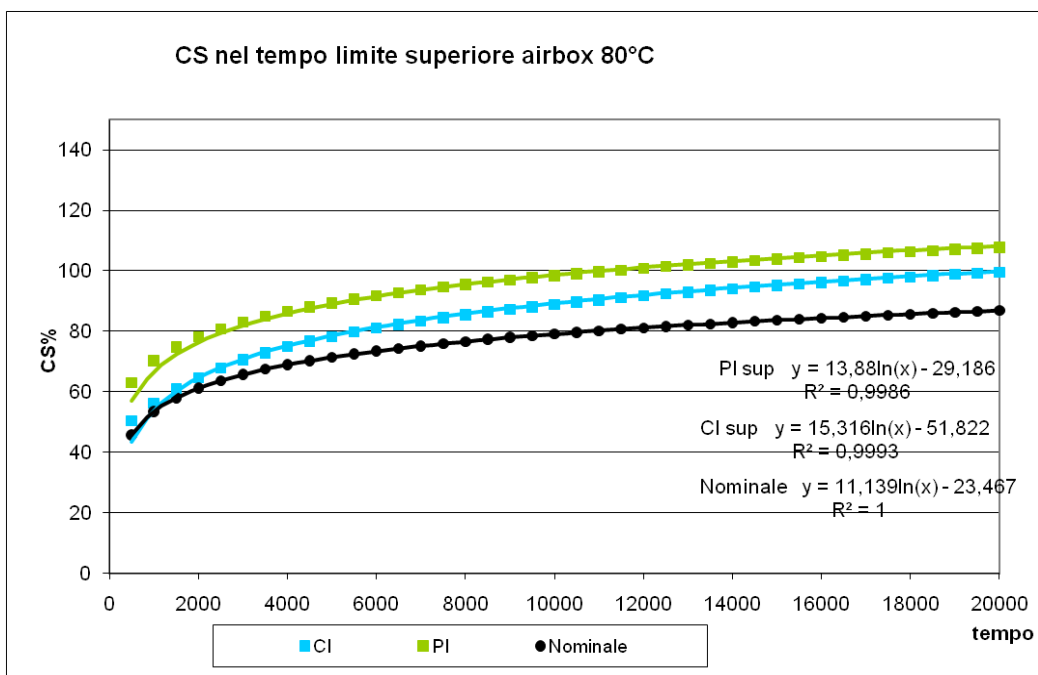


Grafico 4.11 : Compression set Nominale, Intervallo di confidenza superiore e Intervallo di predizione superiore in funzione del tempo alla temperature di 80°C

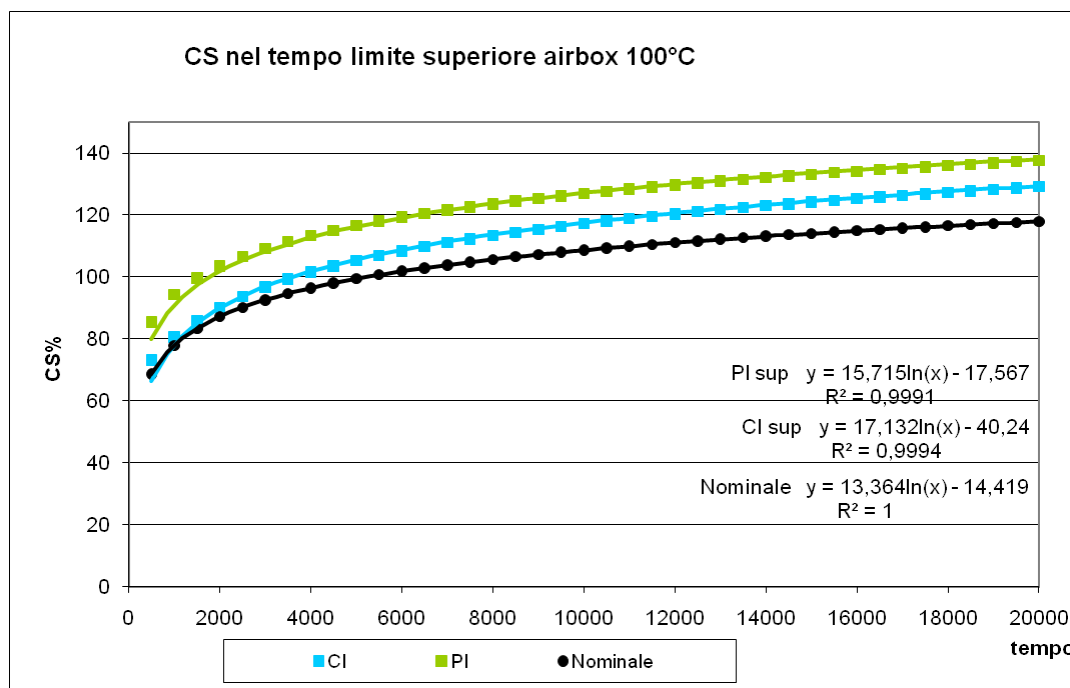


Grafico 4.12 : Compression set Nominale, Intervallo di confidenza superiore e Intervallo di predizione superiore in funzione del tempo alla temperature di 100°C

Nei grafici precedenti sono state riportate le curve di compression set con il relativo intervallo di confidenza superiore. Come ci aspettavamo l'intervallo di confidenza genera valori superiori, che intersecano molto prima il 100% del cs.

4.3.3 Applicazione del modello Arrhenius

Nella seguente tabella sono riportati i tempi calcolati:

Airbox			CI lim Sup 95%		Nominale	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	time	ln(time)	time	ln(time)
60	333,15	0,003002	40402	10,6	353951	12,8
80	353,15	0,002832	7580	8,9	16943	9,7
100	373,15	0,00268	1496	7,3	1702	7,4

Tabella 4.4 : Tempi per il raggiungimento di un compression set dell'85%

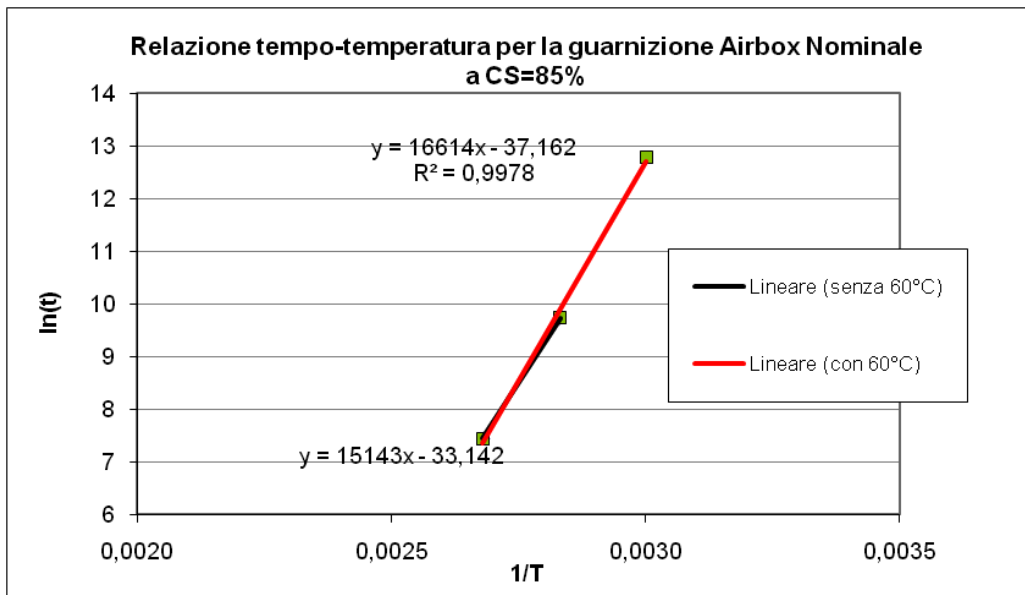


Grafico 4.13 : relazione tempo temperatura a cs=85% valore nominale

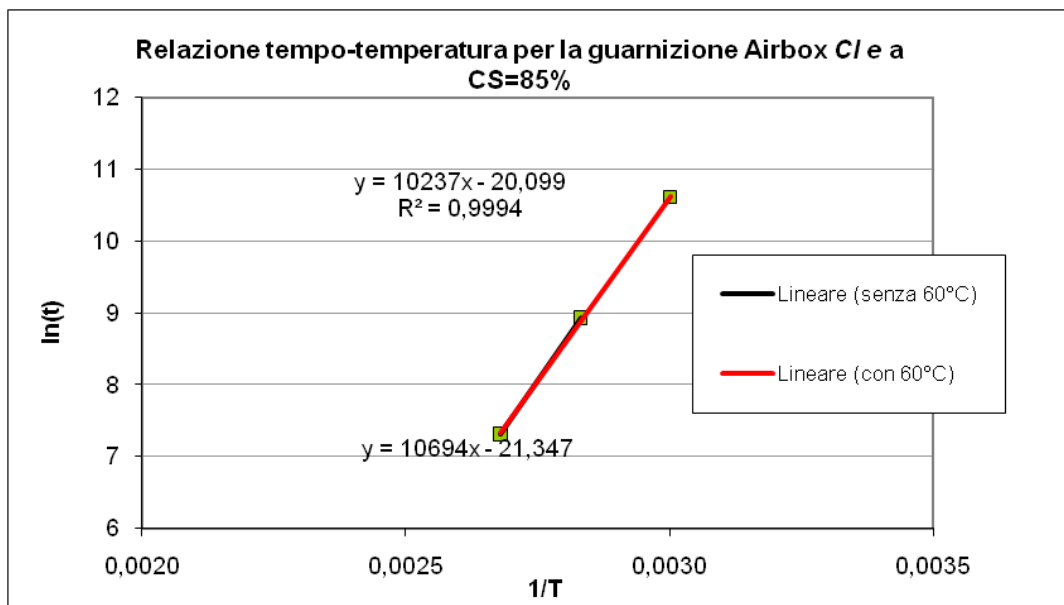


Grafico 4.14 : relazione tempo temperatura a cs=85% valore limite superiore del CI

Dai precedenti grafici è possibile osservare la bontà di adattamento della regressione ai dati a disposizione. Notiamo che l'indice di determinazione R^2 è tendente ad uno. Estrapolando dalle equazioni ricavate dalla regressione, è stato possibile costruire il grafico che permette di prevedere agevolmente la vita utile dei componenti studiati (riportata in ordinata), in funzione della temperatura di esercizio (in ascissa):

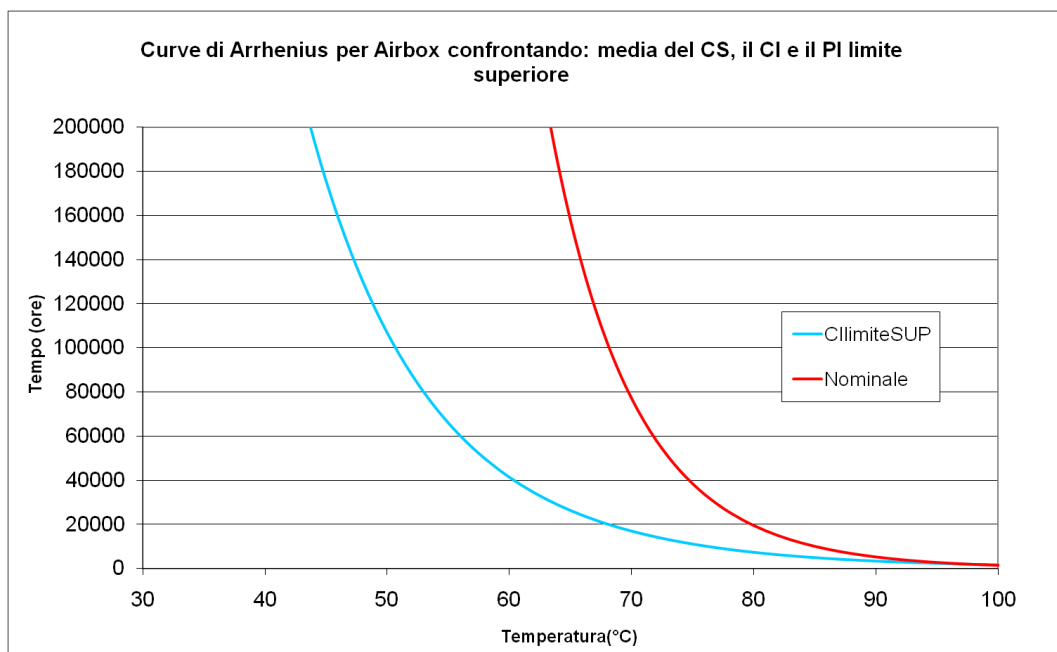


Grafico 4.15 : Confronto della relazione tempo-temperatura considerando il valore nominale e il limite superiore dell'intervallo di confidenza

Il grafico ottenuto ci mostra che il limite superiore dell'intervallo di confidenza riduce di molto la vita utile del componente in esame. L'effetto è più evidente maggiore è la dispersione dei dati sperimentali.

4.3.4 Applicazione del metodo WLF

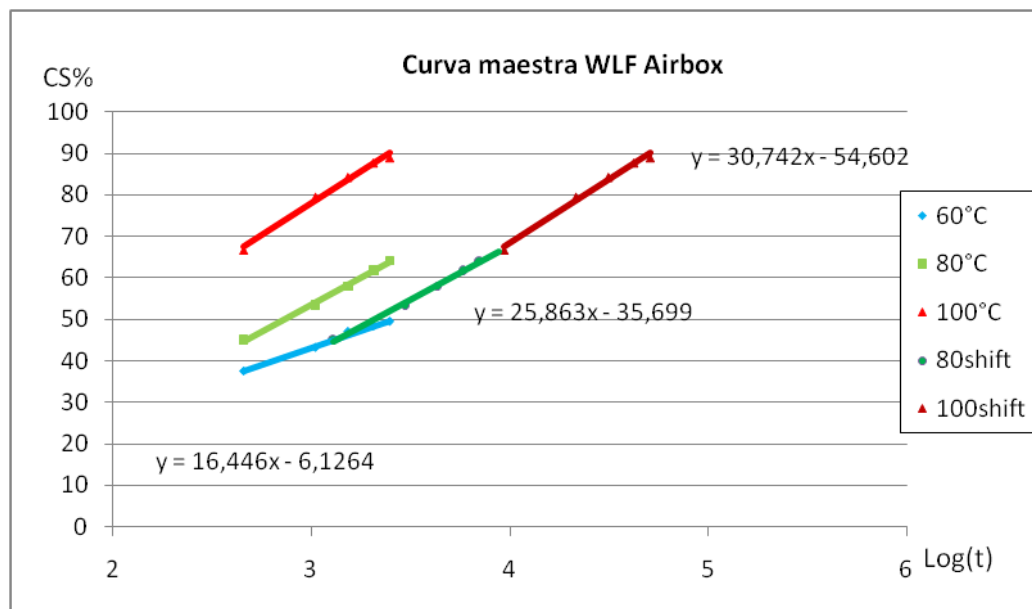


Grafico 4.16 : Applicazione del metodo WLF

Graficamente è stato misurato lo shift di tali curve e sono state calcolate le costanti C_1 e C_2

$$\begin{cases} \log_{10} a_{T_{80}} = 0,45 = \frac{-C_1 \cdot (80 - 60)}{C_2 + (80 - 60)} \\ \log_{10} a_{T_{100}} = 1,31 = \frac{-C_1 \cdot (100 - 60)}{C_2 + (100 - 60)} \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_1 = 1,42 \quad C_2 = -83,42$$

Possiamo quindi calcolare in quanto tempo la guarnizione raggiungerà il compression set dell'85% a qualsiasi temperatura. Riportiamo in tabella alcuni valori calcolati:

T (°C)	Wlf
60	34765
80	12371
100	1699

4.3.5 CONFRONTO WLF E ARRHENIUS

Si confrontino le previsioni ottenute dall'applicazione dei 2 modelli:

T (°C)	Arrhenius	Wlf
60	353951	34765
80	16943	12371
100	1702	1699

Si può notare che le previsioni sono differenti soprattutto a basse temperature. È possibile fare la seguente considerazione: il metodo Wlf presenta dei tempi inferiori rispetto a quello di Arrhenius. Sembrerebbe quindi che la componente fisica del degrado sia più influente rispetto a quella chimica.

4.4 MIXING ADAPTER



Fig. 4.16 : Guarnizione Mixing Adapter

4.4.1 Compression set

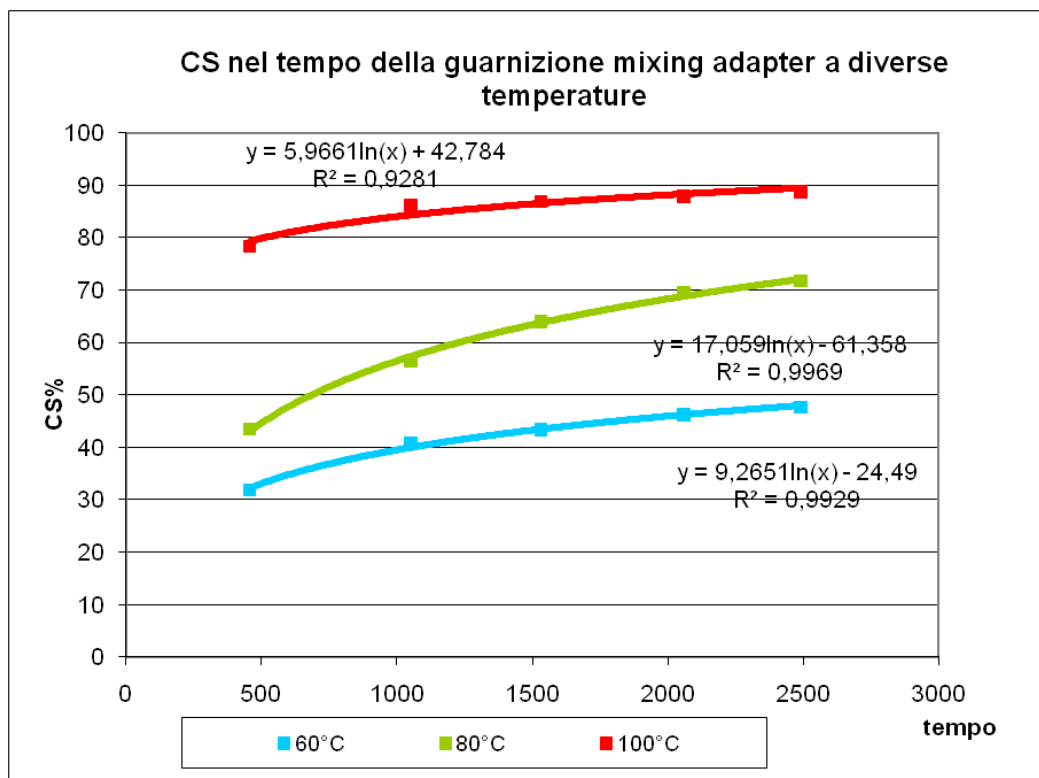


Grafico 4.17 : Compression set in funzione del tempo

Il grafico 4.17 mostra l'andamento delle curve relative alle 3 temperature per la guarnizione Mixing Adapter. Si può notare che più la temperatura è elevata più sono elevati i valori corrispondenti a tali curve.

4.4.2 Intervallo di confidenza

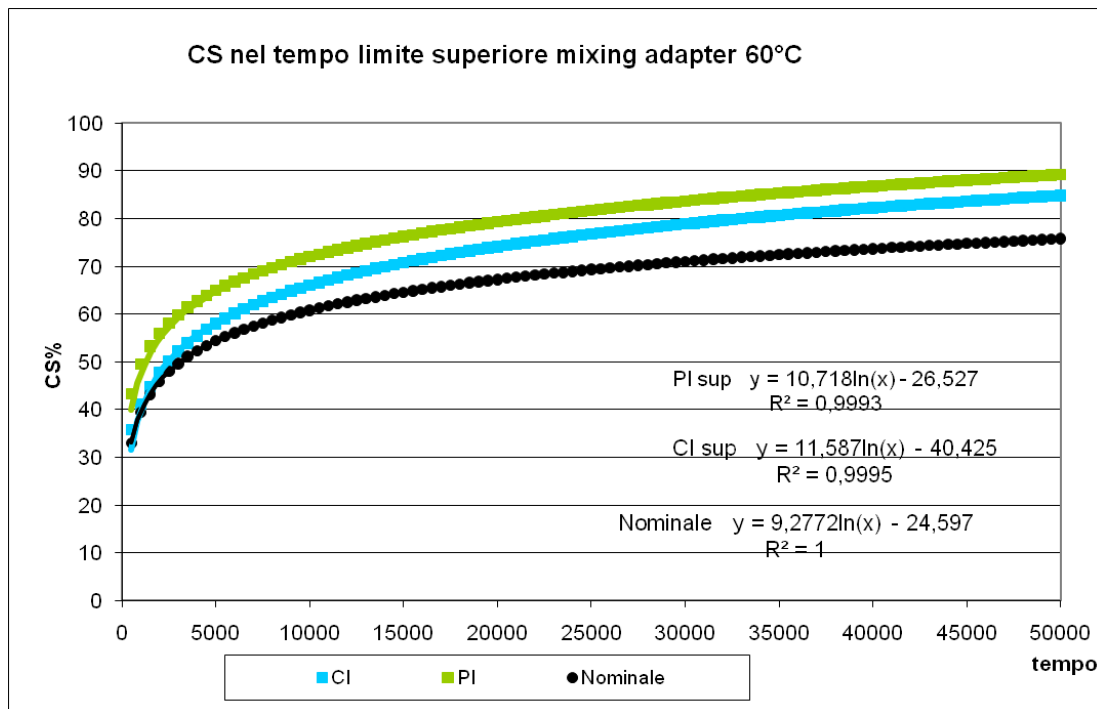


Grafico 4.18 : Compression set Nominale, Intervallo di confidenza superiore e Intervallo di predizione superiore in funzione del tempo alla temperature di 60°C

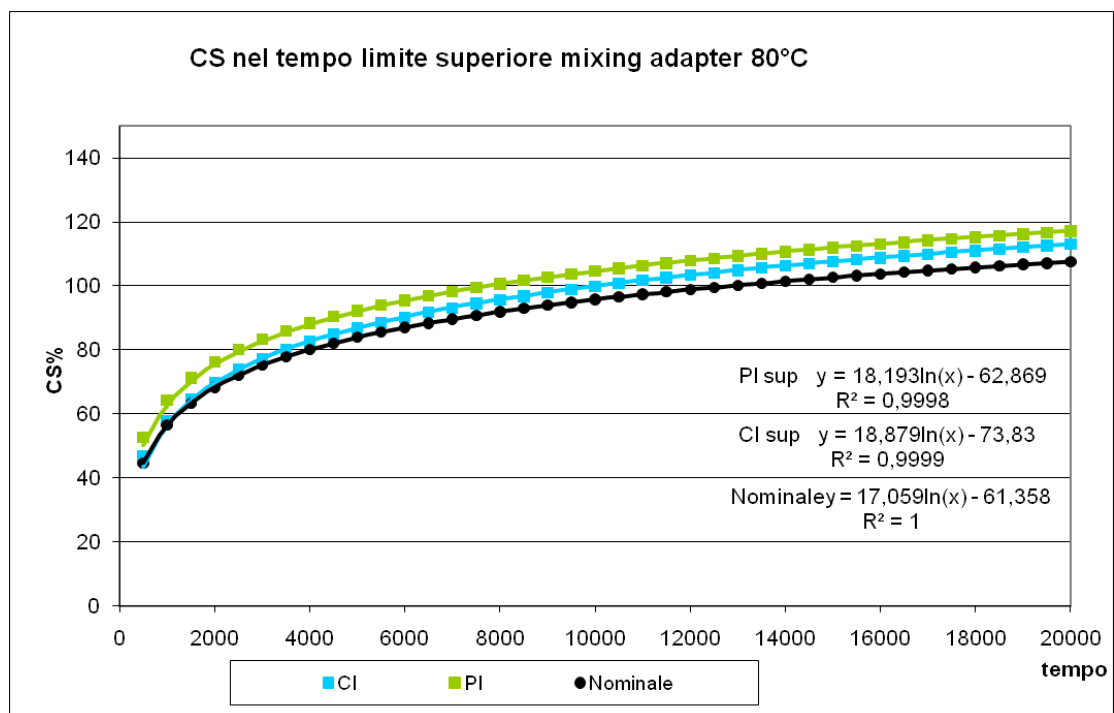


Grafico 4.19 : Compression set Nominale, Intervallo di confidenza superiore e Intervallo di predizione superiore in funzione del tempo alla temperature di 80°C

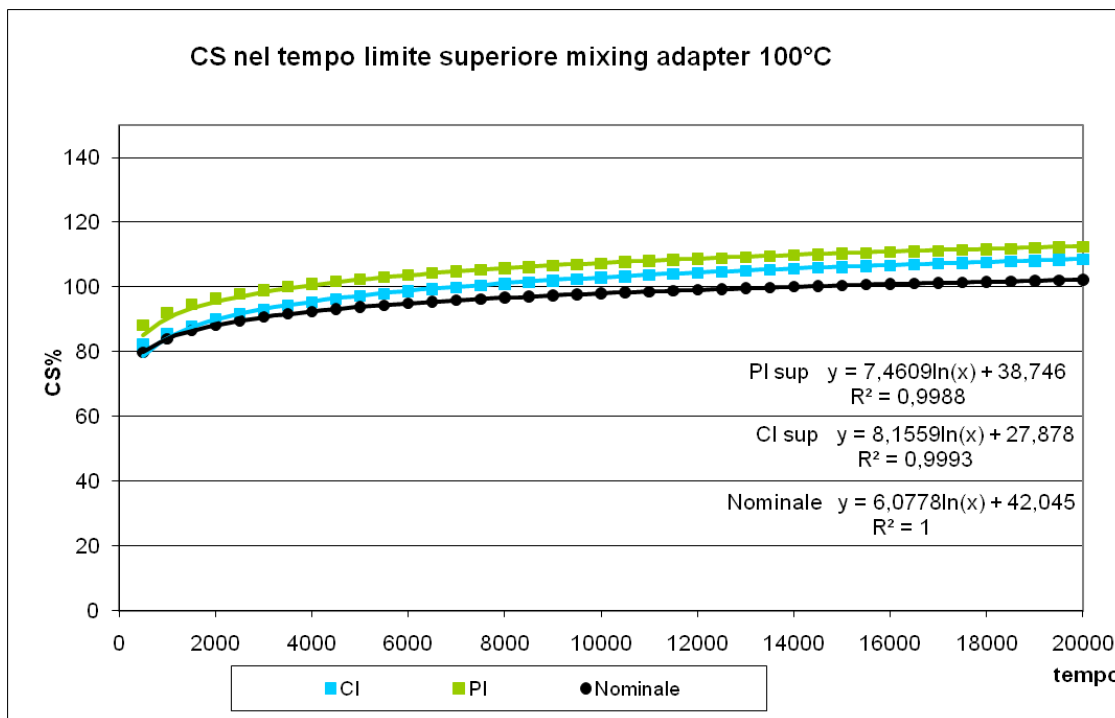


Grafico 4.20 : Compression set Nominale, Intervallo di confidenza superiore e Intervallo di predizione superiore in funzione del tempo alla temperature di 100°C

Nei grafici precedenti sono state riportate le curve di compression set con il relativo intervallo di confidenza superiore. Come ci aspettavamo l'intervallo di confidenza genera valori superiori, che intersecano molto prima il 100% del compression set.

4.4.3 Applicazione del metodo di Arrhenius

Nella seguente tabella sono riportati i tempi calcolati:

Mixing Adapter			CI lim Sup 95%		Nominale	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	time	ln(time)	time	ln(time)
60	333,15	0,003002	50243	10,8	135075	11,8
80	353,15	0,002832	4505	8,4	5322	8,6
100	373,15	0,00268	1101	7,0	1173	7,1

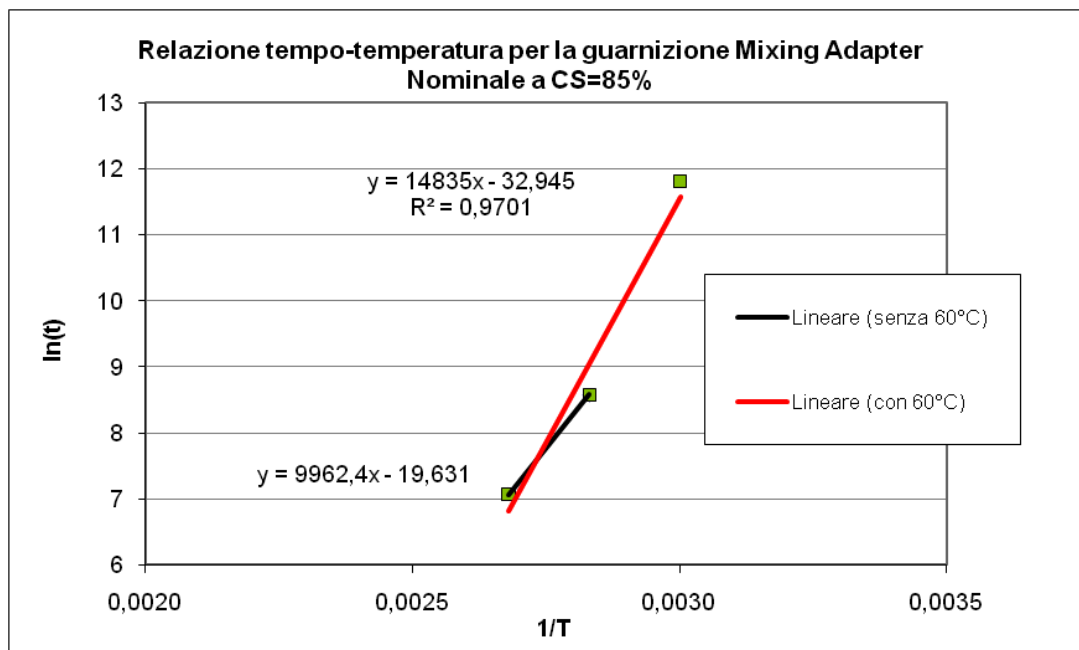


Grafico 4.21 : relazione tempo temperatura a cs=85% valore nominale

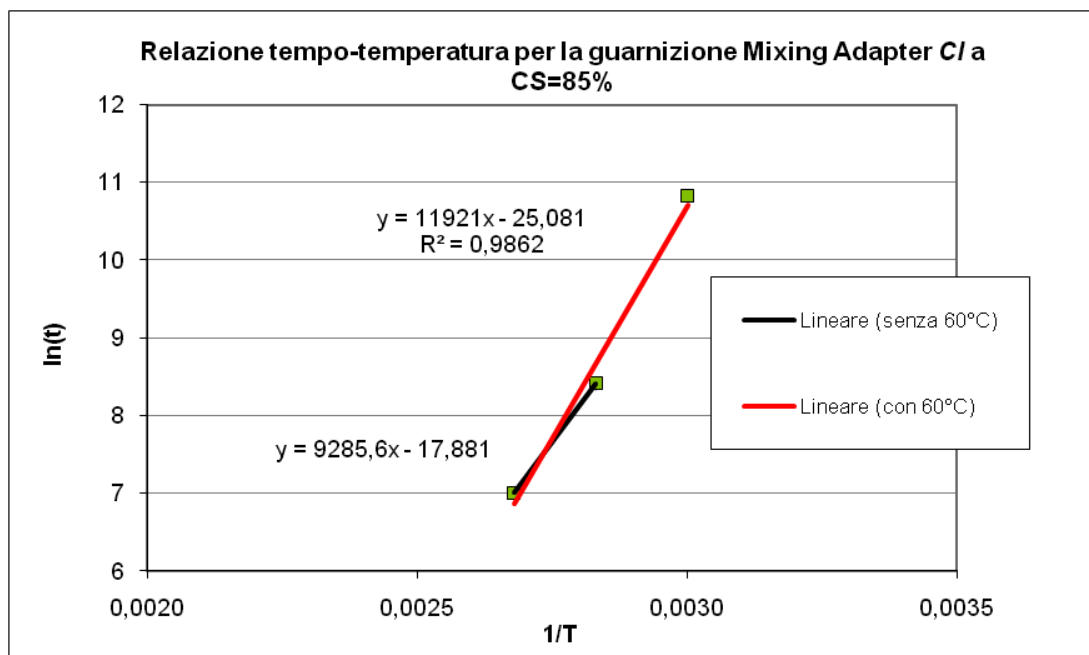


Grafico 4.22 : relazione tempo temperatura a cs=85% valore del limite superiore dell'intervallo di confidenza

Dai precedenti grafici è possibile osservare la bontà di adattamento della regressione ai dati a disposizione. Notiamo che l'indice di determinazione R^2 è tendente ad uno. Estrapolando dalle equazioni ricavate dalla regressione, è stato possibile costruire il grafico che permette di prevedere agevolmente la vita utile dei componenti studiati (riportata in ordinata), in funzione della temperatura di esercizio (in ascissa):

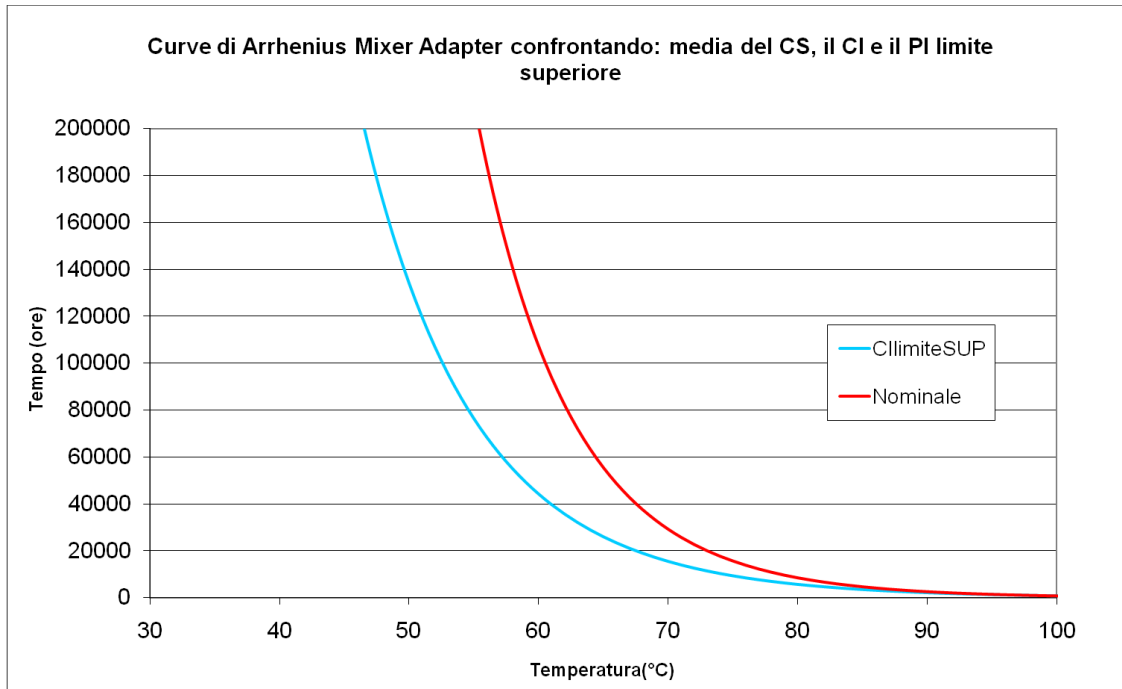


Grafico 4.23 : Confronto della relazione tempo-temperatura considerando il valore nominale e il limite superiore dell'intervallo di confidenza

Il grafico ottenuto ci mostra che il limite superiore dell'intervallo di confidenza riduce di molto la vita utile del componente in esame. L'effetto è più evidente maggiore è la dispersione dei dati sperimentali.

4.4.4 Applicazione del metodo WLF

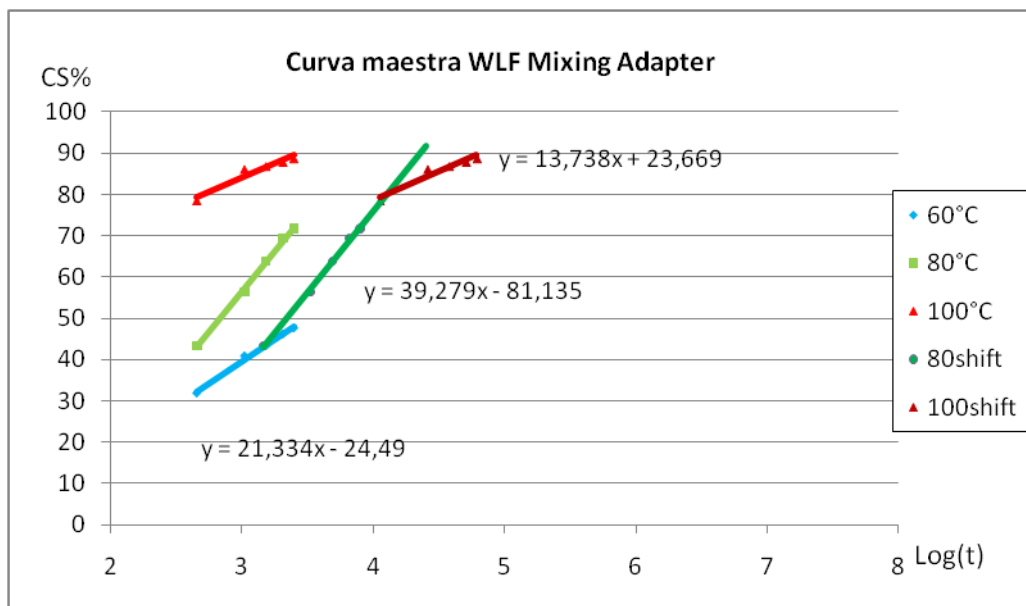


Grafico 4.24 : Applicazione del metodo WLF

Graficamente è stato misurato lo shift di tali curve e sono state calcolate le costanti C_1 e C_2

$$\begin{cases} \log_{10} a_{T_{80}} = 0,5 = \frac{-C_1 \cdot (80 - 60)}{C_2 + (80 - 60)} \\ \log_{10} a_{T_{100}} = 1,39 = \frac{-C_1 \cdot (100 - 60)}{C_2 + (100 - 60)} \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_1 = 1,82 \quad C_2 = -92,89$$

Possiamo quindi calcolare in quanto tempo la guarnizione raggiungerà il compression set dell'85% a qualsiasi temperatura. Riportiamo in tabella alcuni valori calcolati:

T (°C)	Wlf
60	29137
80	9140
100	1183

4.4.5 Confronto dei modelli di Arrhenius e WLF

Si confrontino le previsioni ottenute dall'applicazione dei 2 modelli:

T (°C)	Arrhenius	Wlf
60	135075	29137
80	5322	9140
100	1173	1183

Si può notare che le previsioni sono differenti soprattutto a basse temperature. È possibile fare le seguenti considerazioni: il metodo Wlf presenta dei tempi inferiori rispetto a quello di Arrhenius specialmente a basse temperature (60°C), ma per temperature più alte presenta valori maggiori. Ciò può portare a pensare che per basse temperature la componente fisica sia preponderante rispetto a quella chimica, evidentemente le reazioni chimiche a 60°C non hanno l'energia sufficiente per attivarsi. A temperature superiori invece è questa che prende il sopravvento ed accelera il degrado del materiale.

4.5 Confronto tra le tre guarnizioni

Nei seguenti grafici è possibile e interessante attuare un confronto tra le 3 guarnizioni, scoprendo in questo modo qual è la più performante.

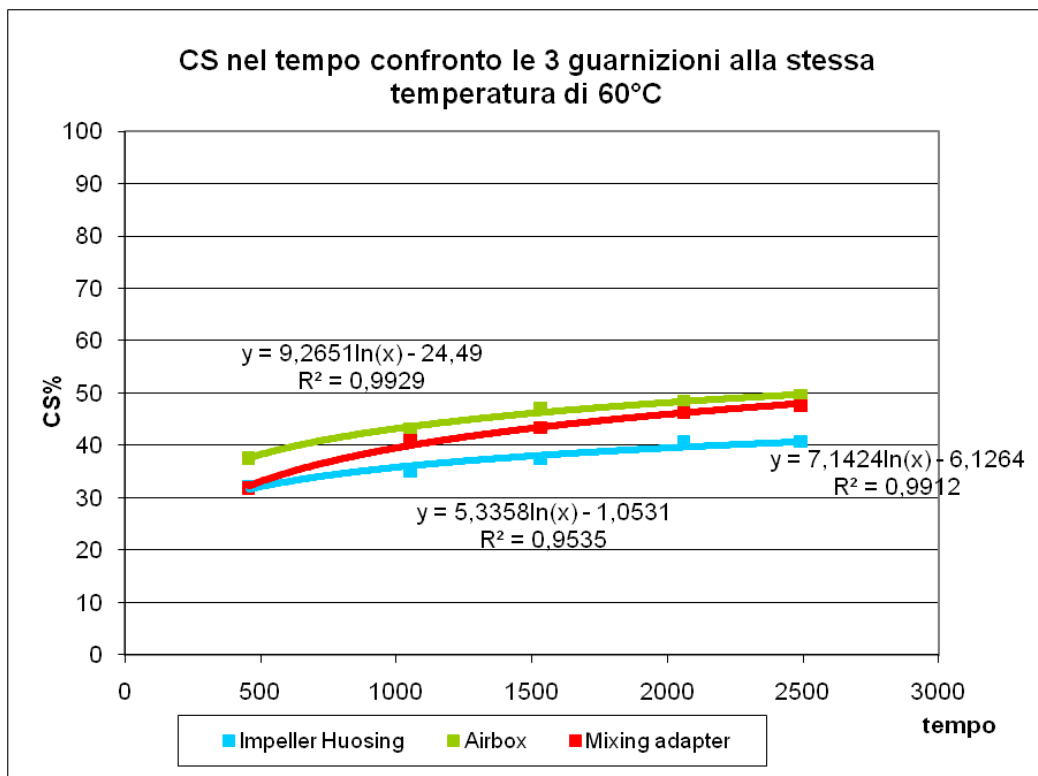


Grafico 4.25 : confronto delle 3 guarnizioni alla temperature di 60°C, cs nominale

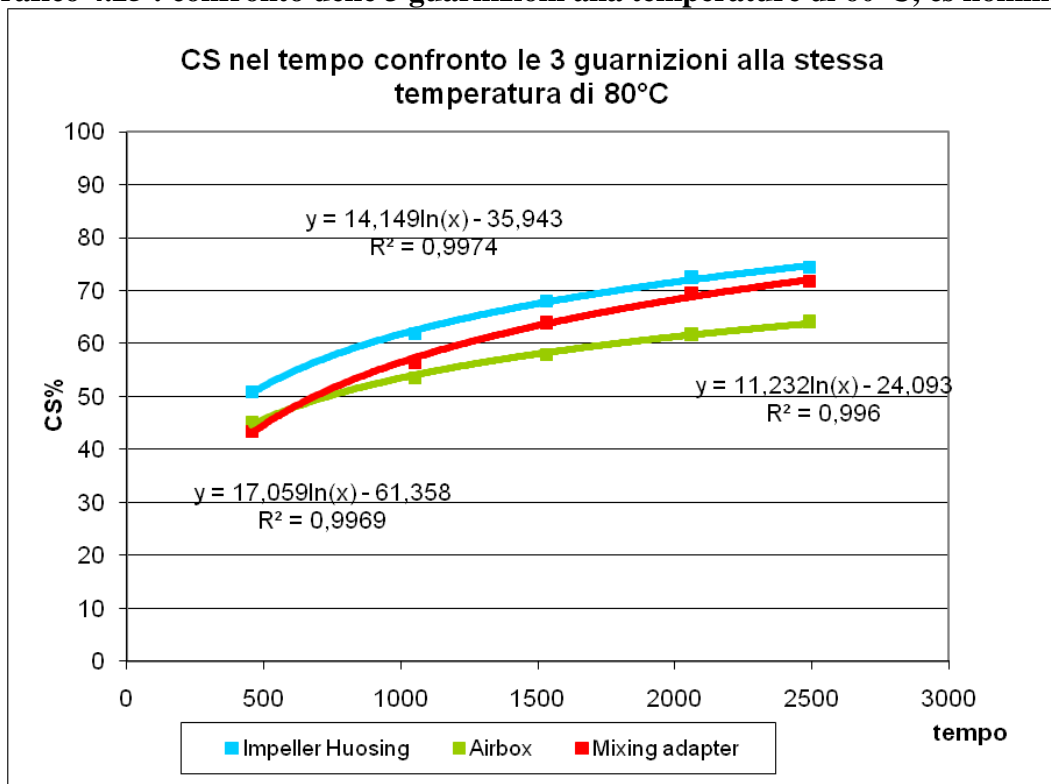


Grafico 4.26 : confronto delle 3 guarnizioni alla temperature di 80°C, cs nominale

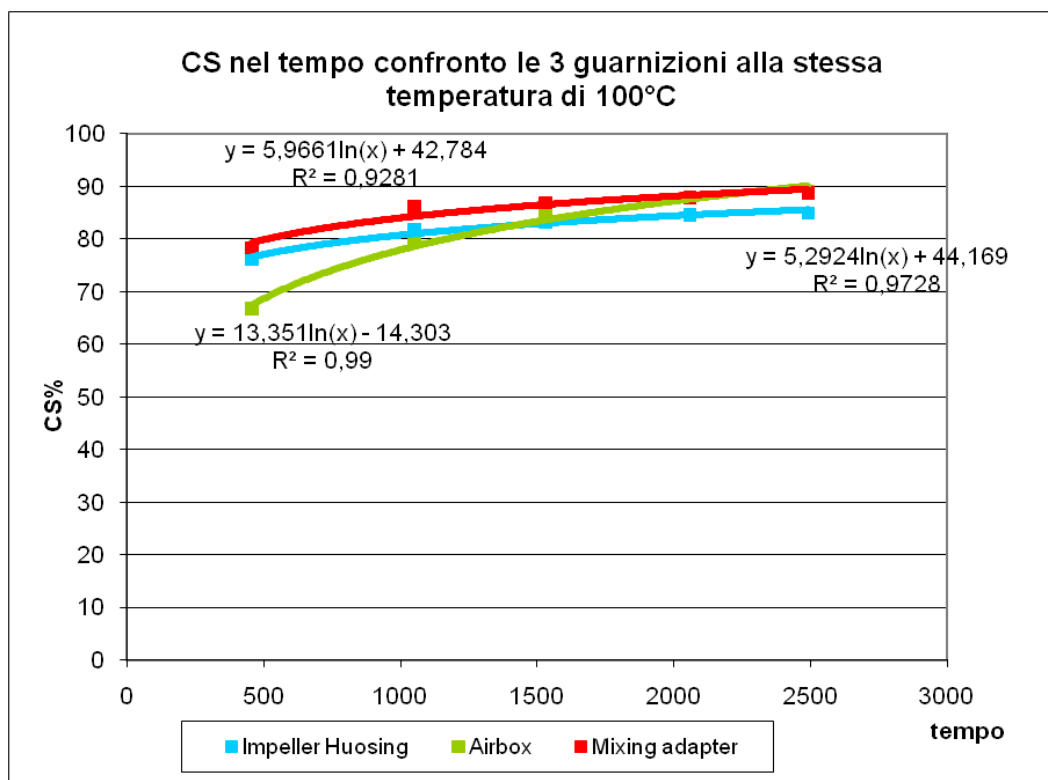


Grafico 4.27 : confronto delle 3 guarnizioni alla temperature di 100°C, cs nominale

Notiamo che c'è molta confusione nelle curve proposte. Non esiste una guarnizione migliore delle altre, osservando il cs al variare della temperatura si ha un'inversione di tendenza, quella che prima performava meglio ora è la peggiore. Teoricamente una determinata sezione più performante a 60°C dovrebbe mantenere questa tendenza sia ad 80 che a 100°C essendo tutte composte della stessa miscela. Invece non è possibile affermare ciò guardando unicamente le curve di cs.

Dalle figure non si può definire quale sia la forma che performa meglio poiché variando la temperatura si ha una guarnizione performante diversa.

Le conclusioni che si possono trarre sono le seguenti:

all'aumentare della temperatura aumenta anche il compression set, a temperature più alte i meccanismi di degrado agiscono più velocemente e la resistenza all'invecchiamento è minore.

Le curve di compression set crescono con il tempo: più a lungo un componente è esposto alle temperature di invecchiamento, minore è lo spessore che riesce a recuperare.

Esiste una temperatura compresa tra i 100 e i 60°C alla quale il degrado avviene più velocemente. Il delta tra i cs a 500 e 2500 ore è più grande rispetto a quelli a 60 e 100°C.

Non possiamo definire una particolare guarnizione che sia più performante delle altre.

Cambiando la temperatura in analisi si trovano inversioni di tendenza.

I fit di regressione sono tutti accettabili. È perciò sensato eseguire la regressione.

Il passo successivo è quindi quello di confrontare le curve di Arrhenius. In figura 4.28 vediamo effettivamente che la guarnizione migliore è l'Impeller Housing, mentre la peggiore è il Mixing Adapter per quanto riguarda i dati relativi allo spessore nominale. Alla temperatura di 90°C hanno tutte lo stesso comportamento.

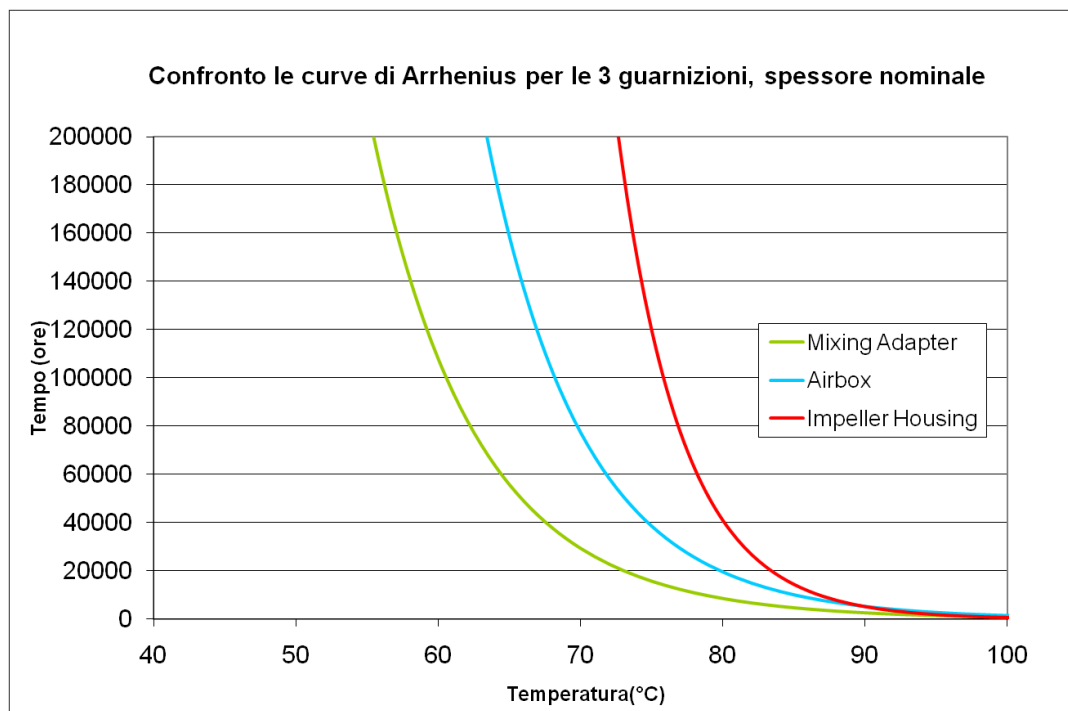


Grafico 4.28 : confronto dei tempi per il raggiungimento del cs=85% per le 3 guarnizioni, cs nominale

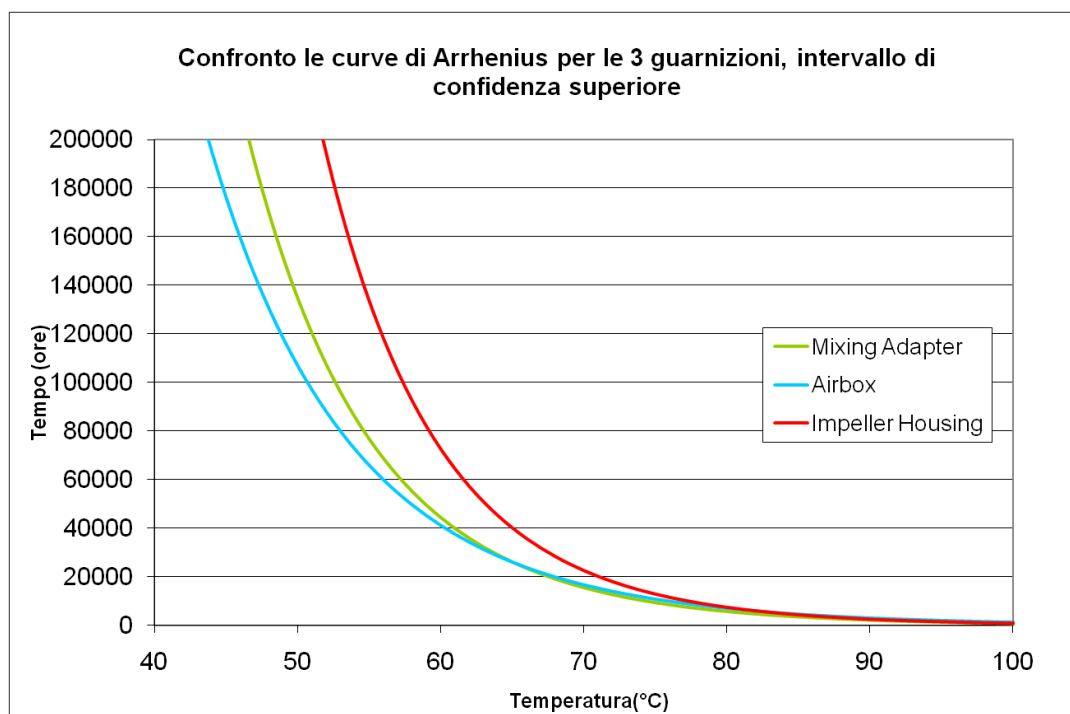


Grafico 4.29 : confronto dei tempi per il raggiungimento del cs=85% per le 3 guarnizioni, cs limite superiore dell'intervallo di confidenza

Considerando l'intervallo di confidenza, a causa della maggiore dispersione dell'Airbox è quest'ultimo ad essere il meno performante. Notiamo che per temperature superiori a 60°C le curve dell'Airbox e del Mixing Adapter si sovrappongono, mentre l'Impeller Housing è più performante fino agli 80°C.

Osservando i valori estrapolati dal modello di Arrhenius, sono sembrati troppo bassi per una gomma come l'HNBR. È stato fatto per questo motivo un confronto con un campagna eseguita in passato. Di seguito viene riportato il grafico di confronto delle curve di entrambe le campagne:

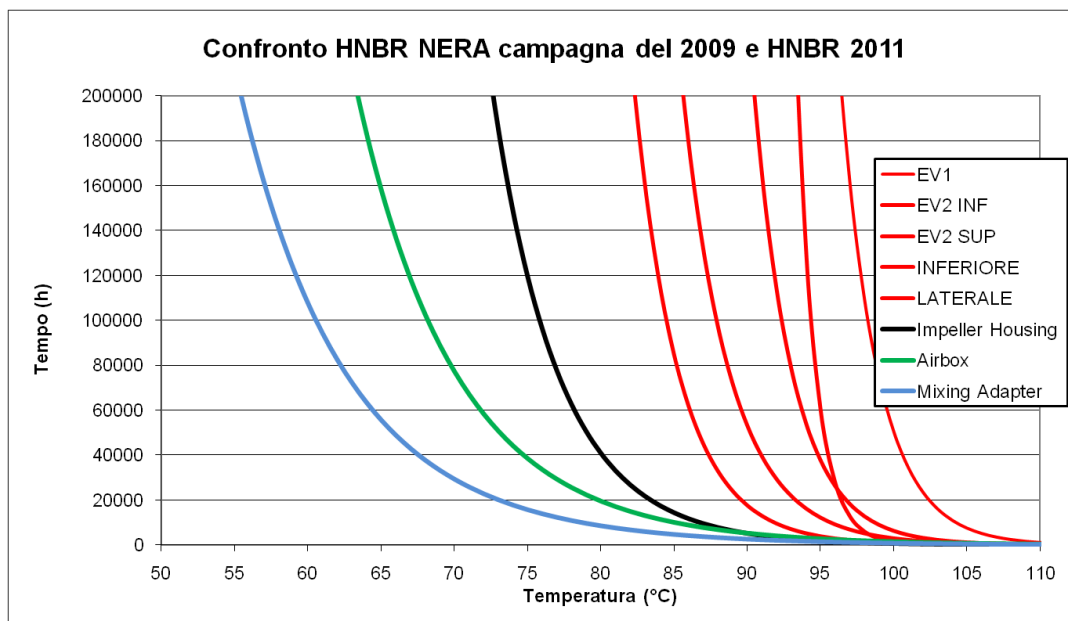


Grafico 5.x : confronto tra le guarnizioni studiate in questa campagna e in una precedente del 2009 (curve in rosso)

Nel grafico le curve in rosso sono relative alle guarnizioni precedentemente studiate. È evidente che tutte hanno una resistenza molto superiore rispetto a quelle in esame. Ciò non può essere dovuto al grado di compressione che è simile nei due casi. La forma può aver influito ma non in modo così rilevante. In ogni caso in letteratura non sono stati fatti studi approfonditi sull'argomento. L'unica spiegazione plausibile per un tale comportamento è la possibile ridotta vulcanizzazione del materiale. Come spiegato nel capitolo 1, l'HNBR è una forma nobile dell'NBR nella quale vengono saturati i doppi legami rimasti. Se questo non viene fatto nel modo corretto l'idrogenazione non si compie e il materiale si comporta come una NBR di prestazioni un poco superiori alla norma.

Sono state confrontate le guarnizioni studiate con delle NBR di una seconda precedente campagna del 2008 e ne è stato ricavato il seguente grafico:

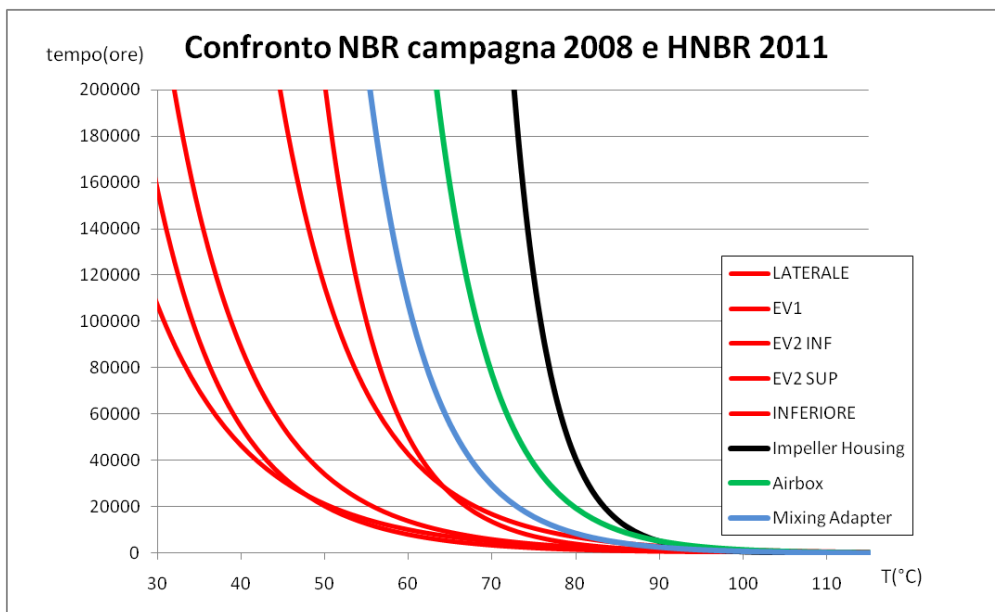


Grafico 4.x : confronto tra le guarnizioni studiate in questa campagna e in una precedente del 2008(curve in rosso)

Come previsto le guarnizioni in NBR hanno una performance minore. L'errore può essere derivato dal fatto che l'idrogenazione non è stata eseguita per il tempo necessario. Le guarnizioni in esame infatti hanno uno spessore doppio rispetto alle HNBR NERA osservata prima, se il processo di idrogenazione è durato lo stesso tempo per entrambe, è possibile che non sia stato efficace per lo spessore maggiore.

CAPITOLO 5

CARATTERIZZAZIONE DI GUARNIZIONI NELLE CAVE DEFINITIVE

Parallelamente alla campagna sperimentale principale, è stata condotta una seconda campagna con l'obiettivo di fornire un termine di confronto preciso per i risultati ottenuti. Sono stati scelti 4 sistemi HRdelta nei quali sono state inserite le guarnizioni. Si è scelto di inserire degli spessori in 2 di questi componenti in modo da simulare un possibile errore nella chiusura del sistema. Le placchette utilizzate sono di X mm per le viti sulle guarnizioni Impeller Housing e Mixing Adapter mentre di Ymm sull'Airbox. Lo spessore scelto riproduce verosimilmente il possibile stato di chiusura lasca. I sistemi hanno subito un trattamento termico a 80°C per gli stessi tempi delle guarnizioni in piastra. In questo modo è possibile verificare confrontando direttamente i dati raccolti alla temperatura di 80°C constatando se la campagna in piastra riproduce fedelmente le condizioni nelle cave definitive. Inoltre la diversa compressione iniziale permette di verificare quale condizione sia preferibilmente utilizzabile per aumentare la vita utile delle guarnizioni.

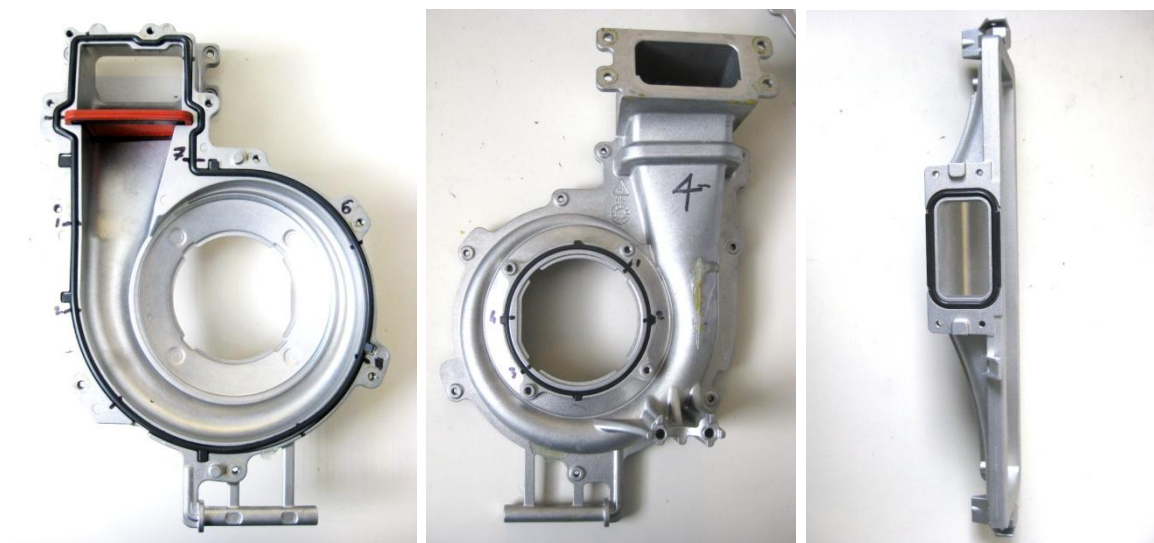


Figura 5.1 : Partendo da sinistrare guarnizioni: Impeller Housing, Airbox, Mixing Adapter nelle rispettive cave.

5.1 Descrizione della campagna

La campagna prevede una sola temperatura: 80°C, 2 configurazioni: standard e modificata (con gli spessori), gli stessi tempi di osservazione della campagna precedente: 500, 1000, 1500, 2000, 2500 ore. I 4 sistemi disponibili numerati dall'1 al 4 sono stati distribuiti secondo le 2 configurazioni: il numero 1 e il 2 configurazione standard mentre il 3 e 4 quella modificata. La proprietà osservata è stata anche questa volta il compression set. Ad ogni estrazione è stato misurato lo spessore nei punti prestabiliti e ne è stato calcolato il cs.

5.2 Risultati



Grafico 5.1 : Confronto tra le guarnizioni Impeller Housing appartenenti ai diversi sistemi e alla precedente campagna in piastra.

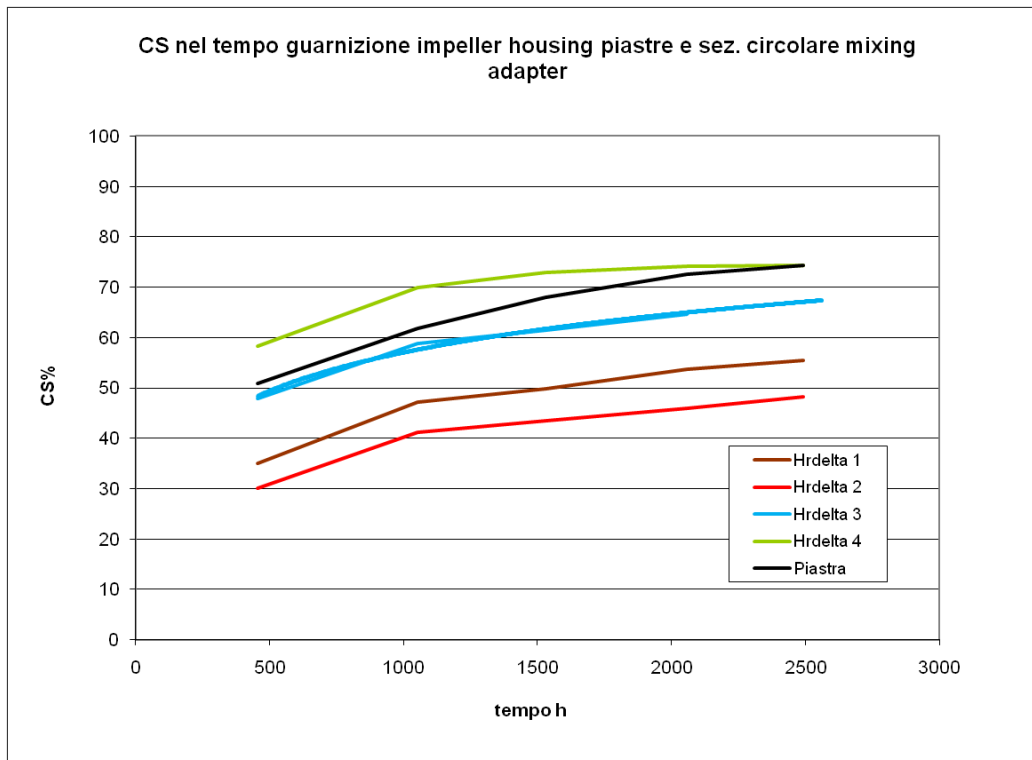


Grafico 5.2 : Confronto tra le sezioni circolari della guarnizione Mixing Adapter e l'Impeller Housing in piastra, presentanti la stessa geometria

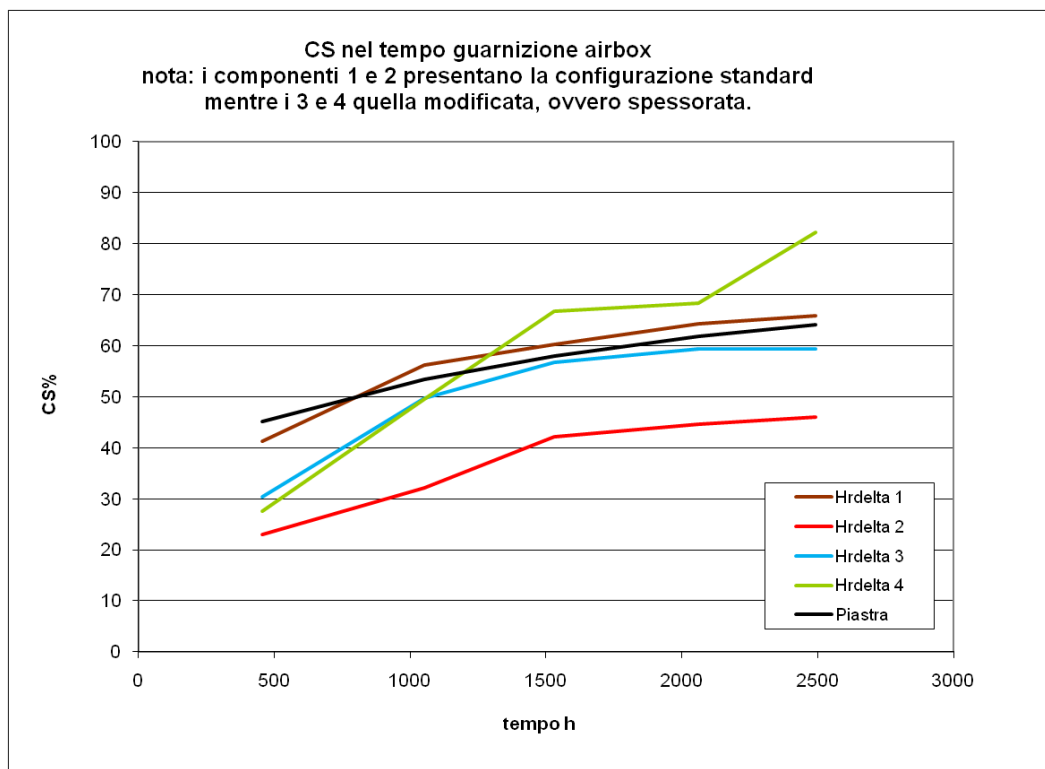


Grafico 5.3 : Confronto tra le sezioni circolari della guarnizione Mixing Adapter e l'Impeller Housing in piastra, presentanti la stessa geometria

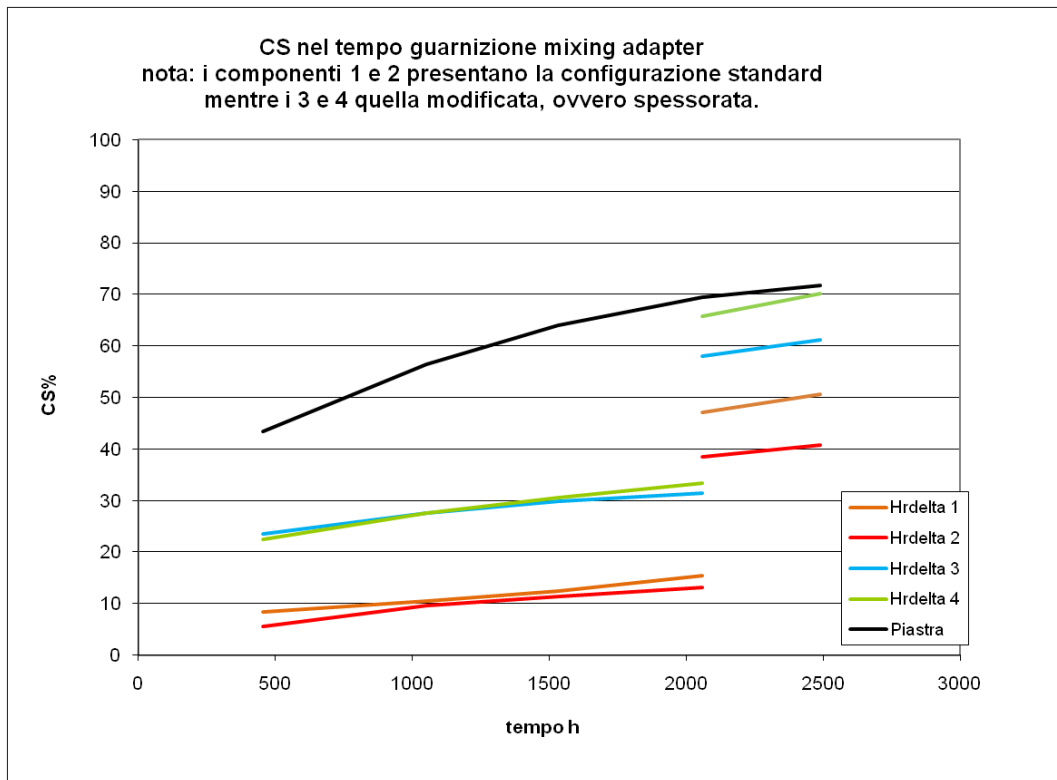


Grafico 5.4 : Confronto tra le guarnizioni Mixing Adapter appartenenti ai sistemi e alla precedente campagna in piastra

Osservando i grafici si possono fare le seguenti considerazioni:

- I sistemi con la configurazioni modificata(il 3 e 4) presentano dei valori mediamente più alti rispetto agli altri 2. Maggiore compressione genera compression set meno elevati.
- La curva rappresentante i valori ottenuti nella campagna in piastra sono superiori rispetto a tutti quelli ottenuti dalle configurazioni standar. Questo risultato ci permette di affermare che la campagna in piastra sottovaluta il materiale.
- Considerando il grafico, trattante la guarnizione Airbox, le curve presentano valori più dispersi e con una tendenza non regolare. I valori corrispondenti ai sistemi 1 e 2 dovrebbero essere simili, invece presentano una differenza di 20 punti percentuali. Il sistema 4 inoltre ha una tendenza irregolare che porta a pensare che siano stati commessi errori nella misurazione del campione e un errore nella chiusura in cava della guarnizione.
- Il grafico 5.5 relativo alla guarnizione Mixing Adapter, presenta un gap alle 2000 ore. Inizialmente i compression set erano tutti molto bassi, ciò è dovuto al fatto che in quei punti la guarnizione subiva una deformazione elastica della sezione che veniva recuperata al momento della riapertura. La sezione ha uno spessore inferiore verso

l'interno e uno maggiore verso l'esterno. Solo dopo le 2000 ore la si è potuta osservare. È stato preso come riferimento del reale spessore la parte centrale. Queste curve non sono indice del reale andamento del compression set all'interno della cava definitiva.

5.3 CS=f(CI)

In questa campagna sono state usate 2 configurazioni corrispondenti a compressioni diverse riassunte nella seguente tabella:

DEFORMAZIONE INIZIALE				
Configurazione	N. Sistema	Impeller Housing	Airbox	Mixing Adapter
Standard	Hrdelta1	32%	25%	33%
	Hrdelta2	32%	26%	33%
Modificata	Hrdelta3	23%	15%	26%
	Hrdelta4	24%	16%	25%

Nei seguenti grafici invece è riportato l'andamento del cs in funzione del grado di compressione per ogni tempo di estrazione. Si nota immediatamente l'andamento decrescente delle curve. Ciò stà a significare che è preferibile una maggiore compressione perché garantisce un cs meno elevato.

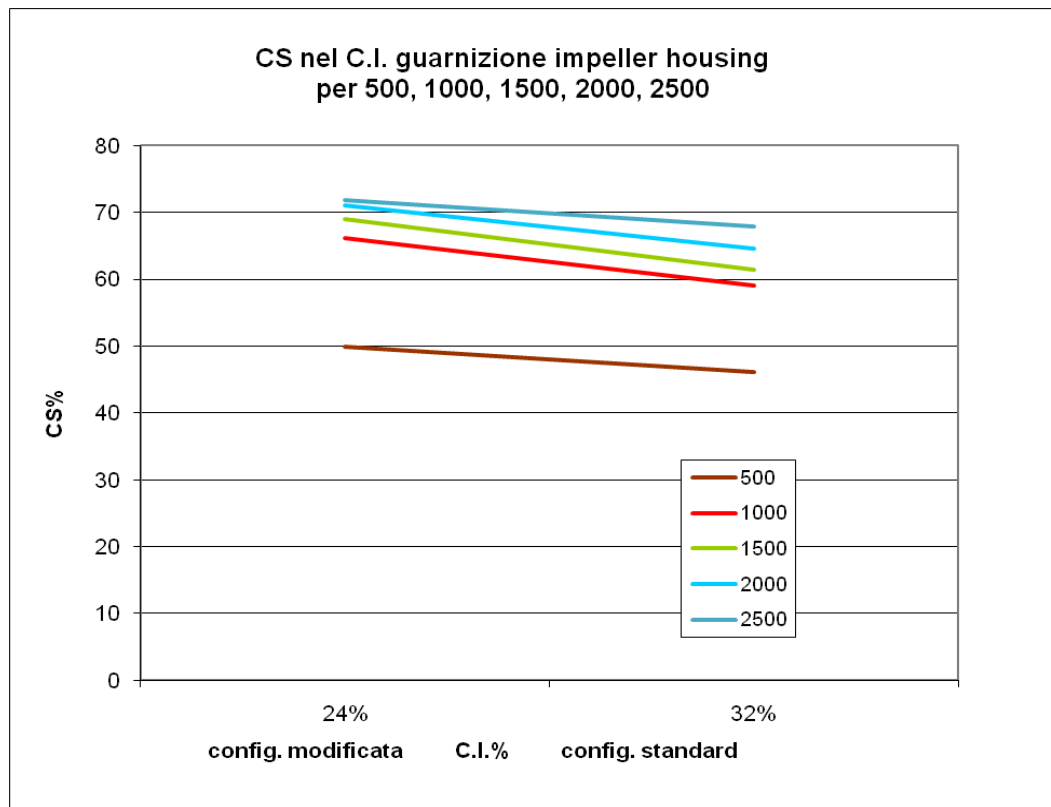


Grafico 5.5 : confronto dei compression set misurati in tempi diversi rispetto alla diversa compressione iniziale per la guarnizione Impeller Housing

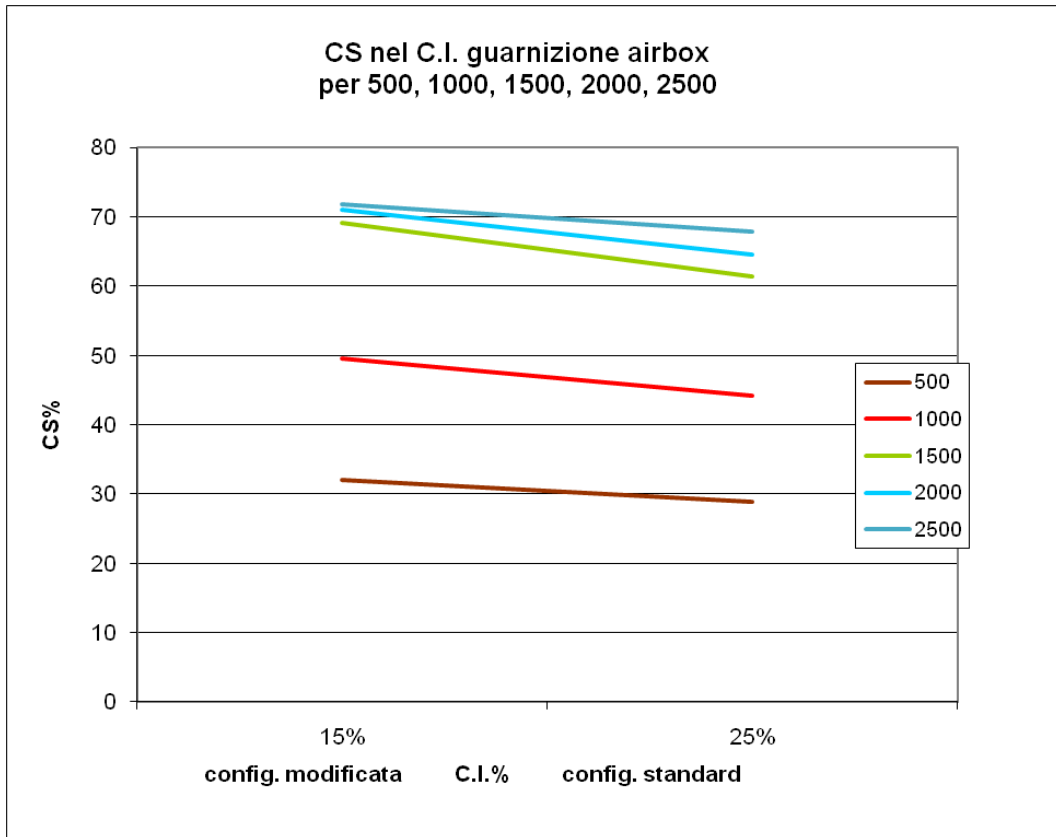


Grafico 5.6 : confronto dei compression set misurati in tempi diversi rispetto alla diversa compressione iniziale per la guarnizione Airbox

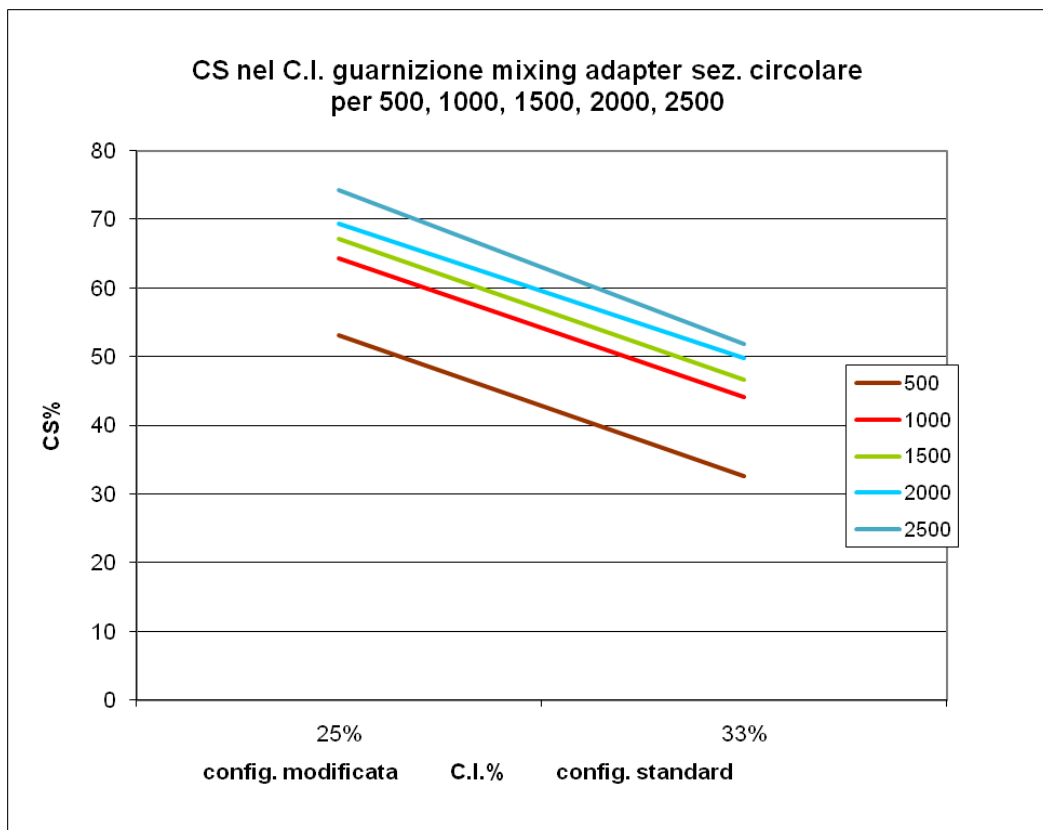


Grafico 5.7 : confronto dei compression set misurati in tempi diversi rispetto alla diversa compressione iniziale per la sezione circolare della guarnizione Mixing Adapter

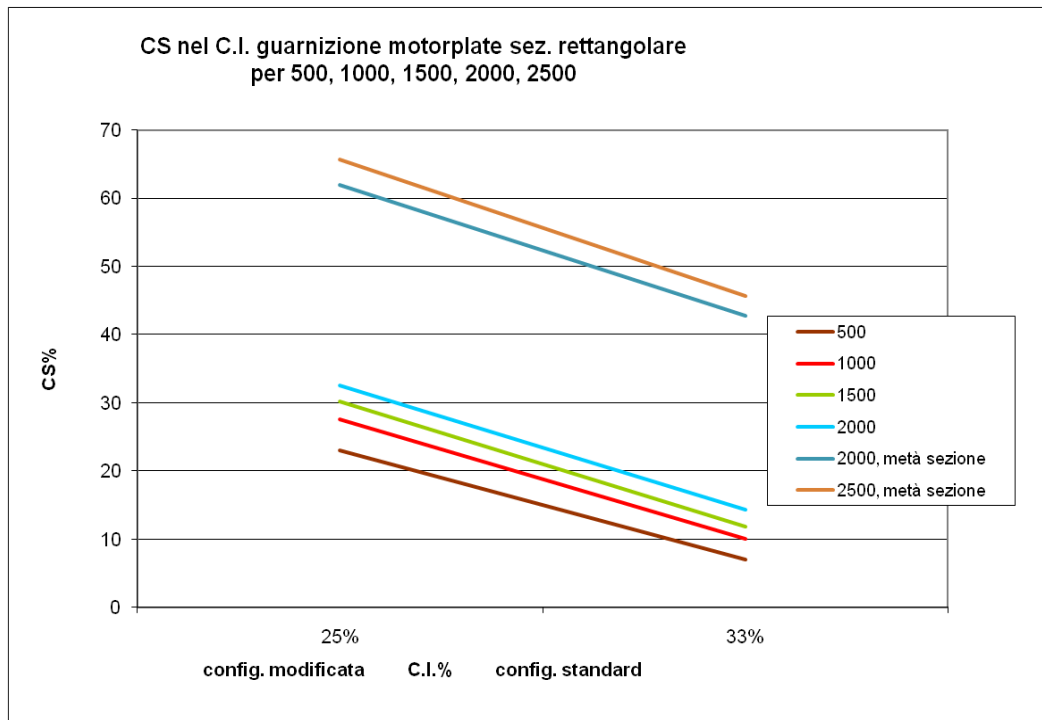


Grafico 5.8 : confronto dei compression set misurati in tempi diversi rispetto alla diversa compressione iniziale per la guarnizione Mixing Adapter

È doveroso approfondire l'argomento con un esempio:

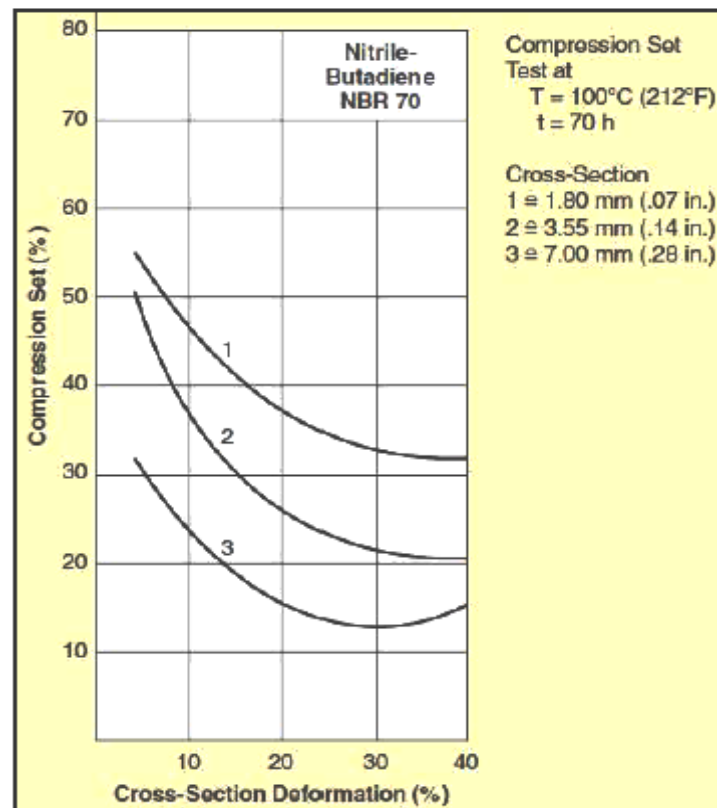


Figura 5.5 Compression set misurato per 3 diverse sezioni in funzione della deformazione iniziale della sezione. [10]

Le curve in figura 2.3 sono tratte da uno studio eseguito da Parker, esse riportano l'andamento del compression set in funzione della deformazione della sezione di un generico componente per un tempo di esposizione di 70 ore a 100 °C. Sono possibili due diverse osservazioni:

tali curve sono tanto più basse quanto maggiore è la sezione di partenza: quindi, maggiore è la sezione di partenza e minore è la deformazione permanente subita dal pezzo;

tutte le curve presentano un minimo.

Dalla seconda osservazione si può dedurre che è possibile individuare il valore di deformazione iniziale (in ascissa) che minimizza il compression set: per esempio, scegliendo la curva 3 è evidente che il più basso valore di compression set registrato è pari a circa 12%, in corrispondenza ad una deformazione della sezione trasversale pari al 30%.

Quindi, ammettendo che il componente vada alloggiato all'interno di un qualunque sistema meccanico, la cava ospitante lo stesso componente dovrebbe essere progettata in modo da produrre su di esso una deformazione della sezione pari al 30%: così verrebbe minimizzata la deformazione permanente subita e risulterebbero migliorate le prestazioni del pezzo in esercizio.

Tornando al nostro caso, possedendo solo 2 valori di compressione iniziale, non conosciamo quale sia la compressione che minimizza il cs. E non possiamo affermare che più comprimiamo migliore sarà la risposta del materiale. La compressione ideale potrà essere tra i due valori osservati o superiore ad entrambi.

5.4 Confronto delle guarnizioni per sistema

Qui sotto sono stati riportati dei grafici che confrontano le guarnizioni appartenenti allo stesso sistema:

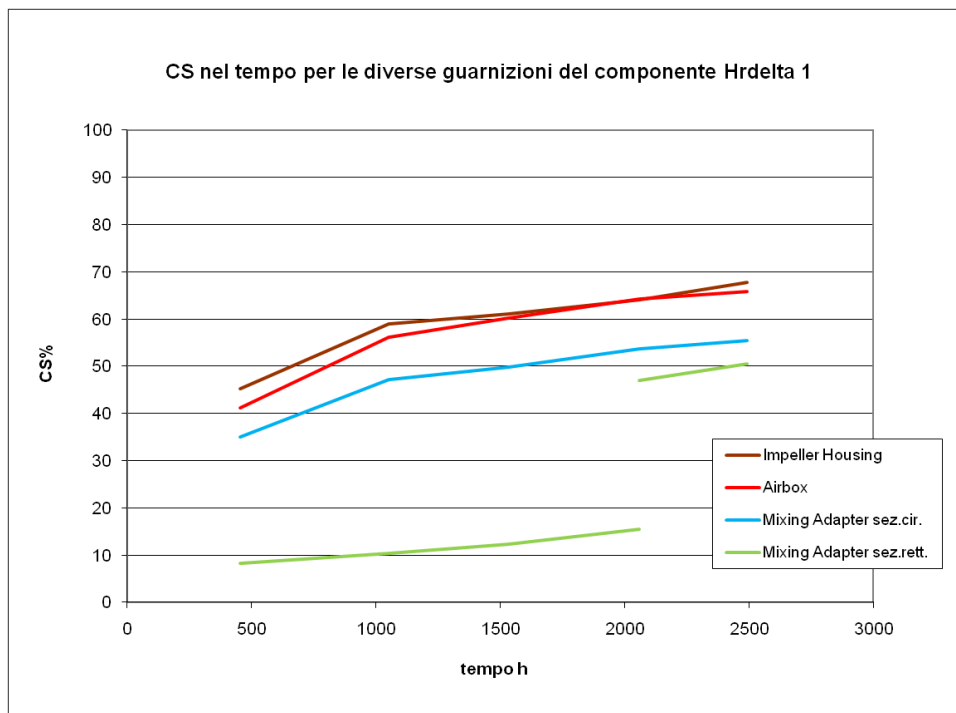


Grafico 5.9 : confronto delle guarnizioni situate all'interno del sistema numero 1

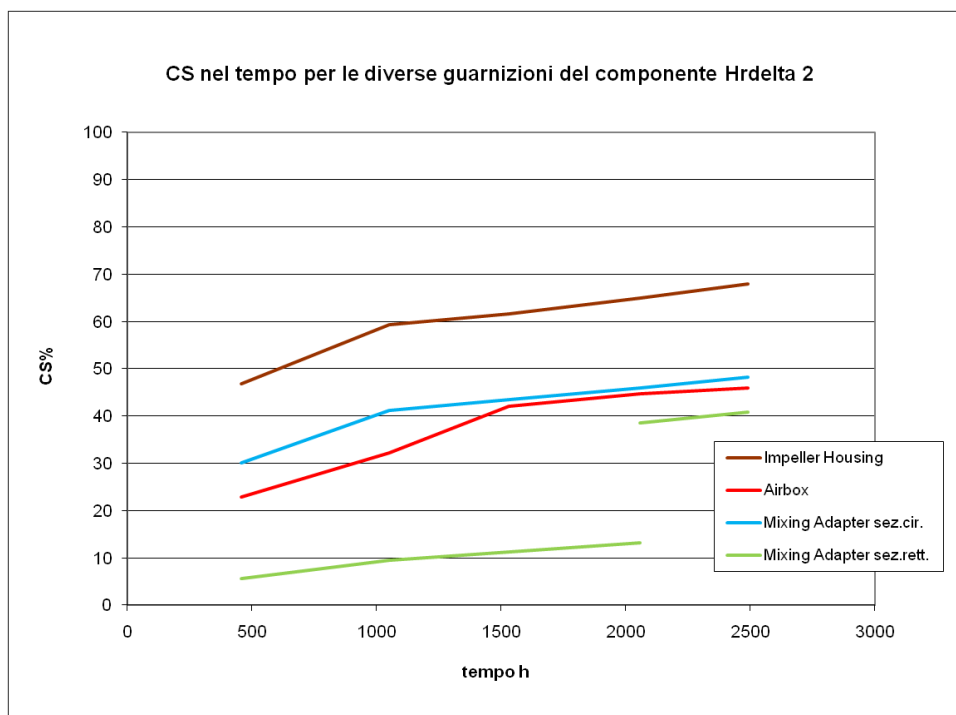


Grafico 5.10 : confronto delle guarnizioni situate all'interno del sistema numero 2

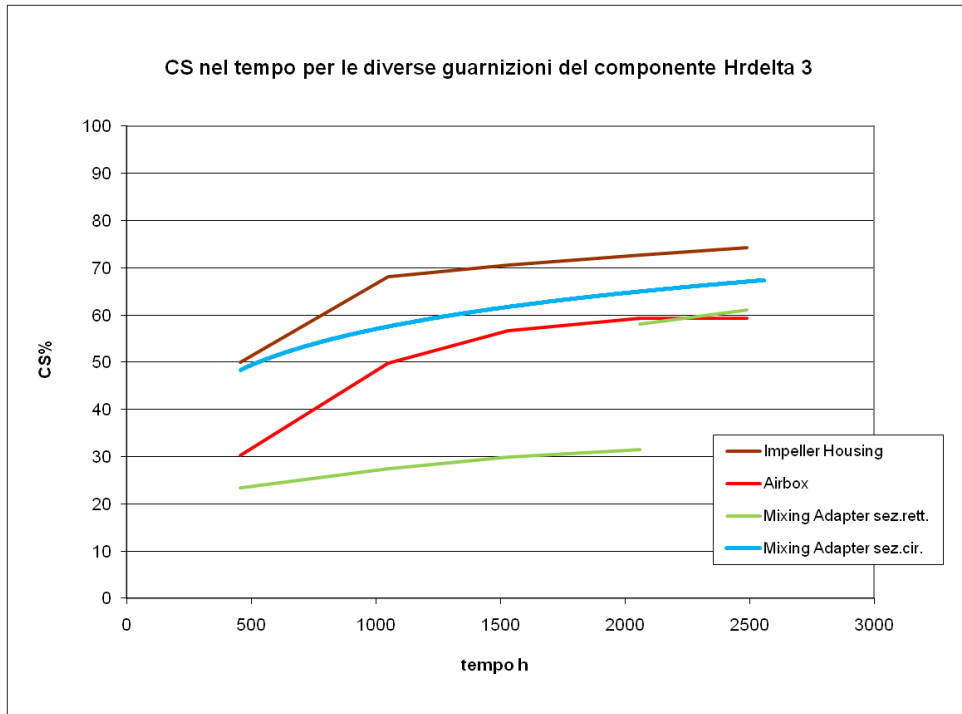


Grafico 5.11 : confronto delle guarnizioni situate all'interno del sistema numero 3

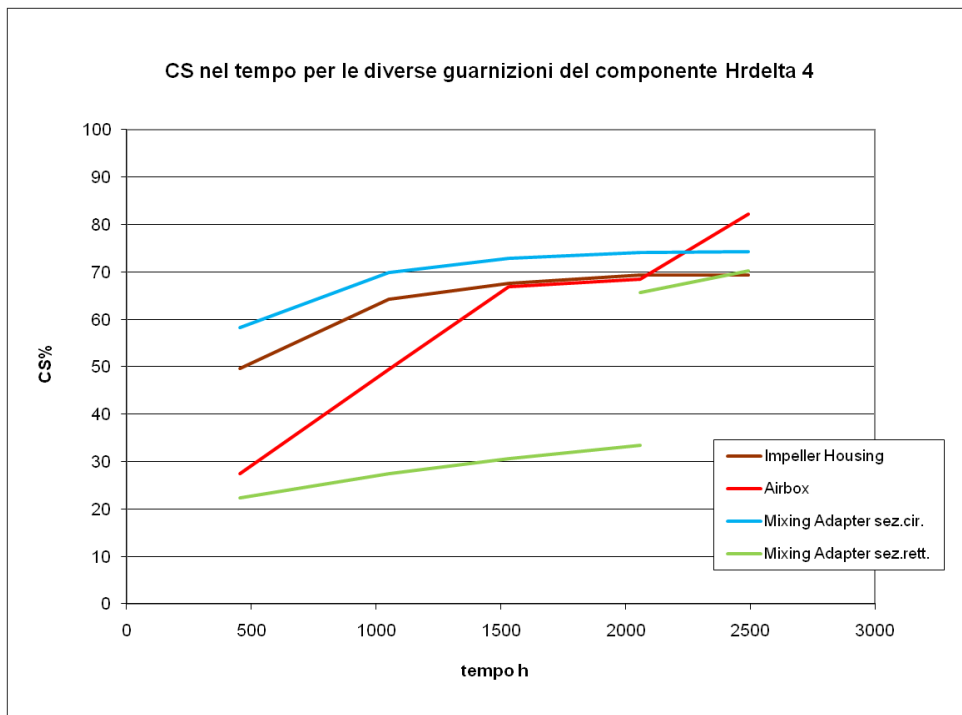


Grafico 5.12 : confronto delle guarnizioni situate all'interno del sistema numero 4

Le figure precedenti mostrano che non vi è una costanza nelle prestazioni delle guarnizioni. Ovvero cambiando componente si riscontrano valori diversi. Di immediata evidenza è la guarnizione Airbox che varia molto il proprio comportamento da un sistema all'altro. Una

spiegazione può essere trovata nel fatto che si trova tra un componente metallico e uno in plastica, che può subire maggiori deformazioni.

CAPITOLO 6

CARATTERIZZAZIONE DI PROFILI E PROVINI NORMATI IN NBR

6.1 DESCRIZIONE DELLA CAMPAGNA

Considerate le precedenti campagne e quelle eseguite in passato, ne è stata progettata una terza. Questa volta con carattere più generale in modo che i risultati possano essere utilizzati per futuri progetti. Scelto il materiale costituente la guarnizione(NBR), esiste una particolare forma geometrica della sezione che sia più performante delle altre? Per rispondere a queste domande è stata organizzata una piccola campagna in modo da poter confrontare 6 tipi di sezione differenti.

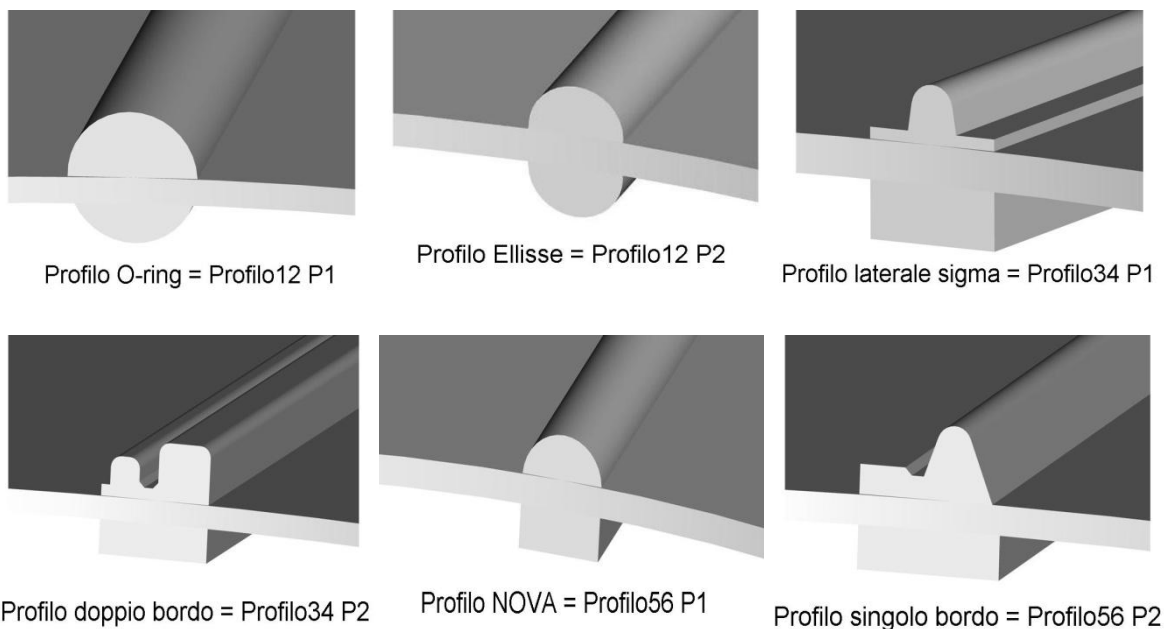


Figure 6.1 : mostrano i profili scelti per la campagna con i relativi nomi di identificazione

P1 e P2 indicano solamente su quale membrana si trovano i profili. Questi sono stati disegnati su una membrana in modo da stabilizzarne la forma e mantenere la stessa superficie a contatto con le piastre.

Una tabella esemplificativa della campagna è riportata di seguito:

Temperatura(°C)	Compressione%	Numero pezzi	
		per Profilo	per Provino Normato
50	20	3	3
50	40	3	3
80	20	3	3
80	40	3	3
Totale		24	12
Totale osservazioni		144	12

Tabella 6.1 : Descrizione della campagna eseguita e numero di campioni usati

Come termine di confronto sono stati inseriti nella campagna anche 2 provini normati, uno con diametro uguale a 5 e uno a 4 mm. Le temperature scelte sono state 50 e 80°C in modo da evidenziare se sia rilevante l'influenza della compressione iniziale come conferma a quello visto nel capitolo precedente. Sono state eseguite solamente due estrazioni, a 500 e 1200 ore perché dopo questi cicli i provini ad 80°C avevano già raggiunto un cs del 90% ed un ulteriore ciclo sarebbe stato inutile per l'osservazione degli effetti su di essi.



Figura 1.1 : Posizionamento dei pilota prima del ciclo in forno.

6.2 Risultati

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano il trend del compression set nel tempo per Profilo:

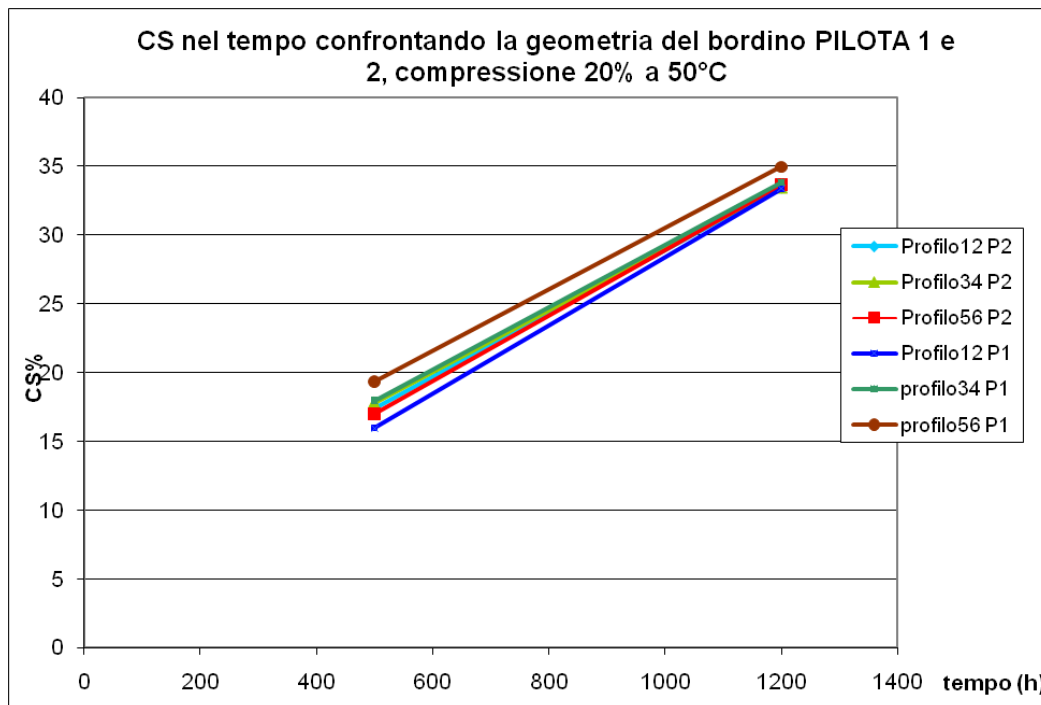


Grafico 6.1 : confronto del compression set di tutti i profili in funzione del tempo, invecchiati con una compressione del 20% a 50°C

Nella figura 6.1 i profili hanno lo stesso comportamento e le differenze sono minime, evidentemente i meccanismi di invecchiamento non si sono diversificati per un livello di compressione e una temperatura così bassa.

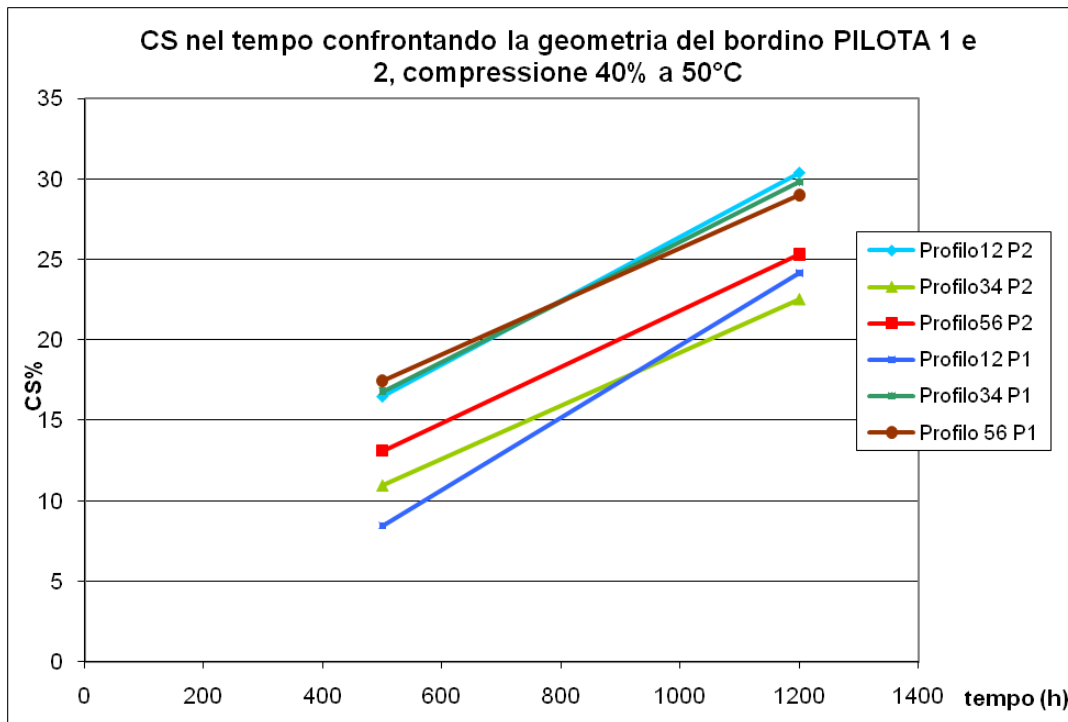


Grafico 6.2 : confronto del compression set di tutti i profili in funzione del tempo, invecchiati con una compressione del 40% a 50°C

Nella figura 6.2 è evidente che i profili si sono divisi in 2 gruppi, i profili che performano meglio sono l'O-ring, il Doppio Bordo e il Singolo Bordo. Questi presentano infatti valori di compression set del 10, 15% inferiori rispetto agli altri 3.

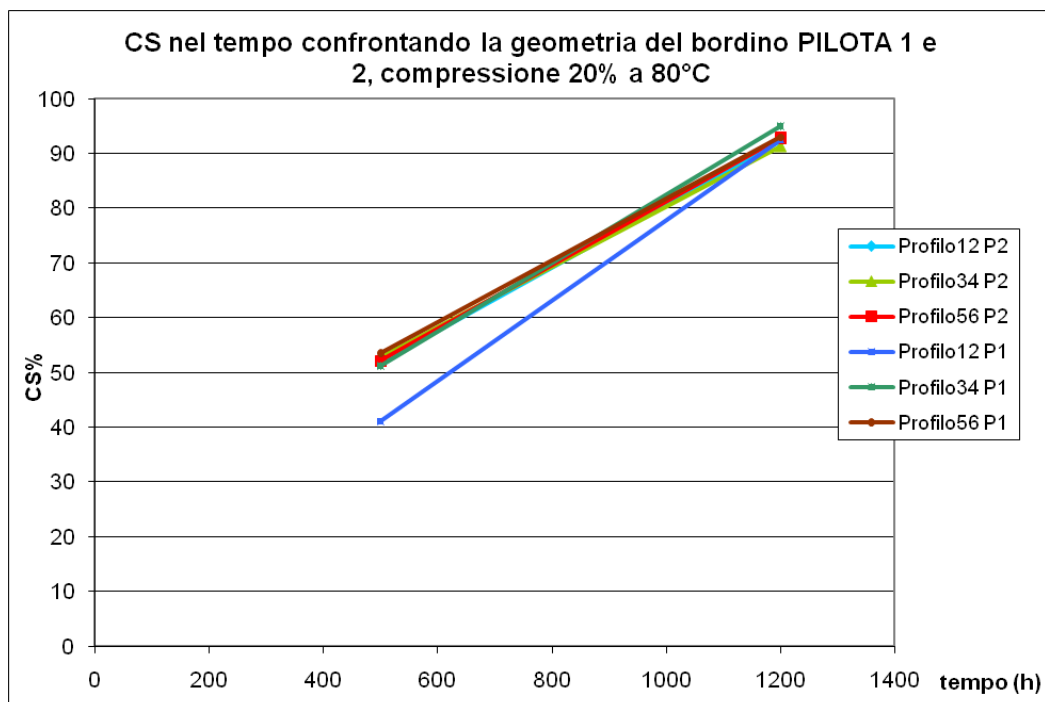


Grafico 6.3 : confronto del compression set di tutti i profili in funzione del tempo, invecchiati con una compressione del 20% a 80°C

In figura 6.3 i profili hanno un comportamento del tutto simile, ad eccezione dell'O-ring che presenta un cs inferiore per tempi inferiori alle 1000 ore, mostrando però un cs uguale agli altri a fine ciclo. I valori finali sono del tutto simili e stanno in un range ampio 5 unità percentuali. In ogni caso il cs più basso è generato dal profilo Doppio Bordo.

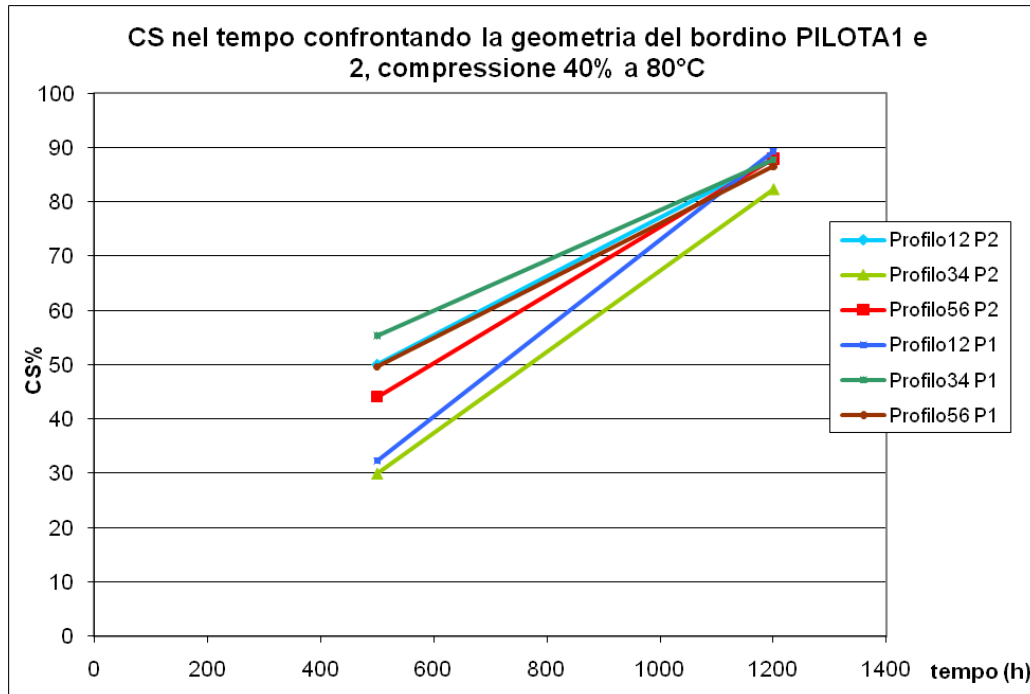


Grafico 6.4 : confronto del compression set di tutti i profili in funzione del tempo, invecchiati con una compressione del 40% a 80°C

In figura 6.4 si può con sicurezza affermare che il cs più basso è dato dal profilo Doppio Bordo. Tutti gli altri presentano valori del tutto simili. È da notare che per quanto riguarda l'osservazione effettuata alle 500 ore si hanno dei valori molto dispersi. Il Doppio Bordo e l'O-ring presentano il migliore cs al 30% mentre il peggiore si trova al 56%.

6.3 CS=f(CI)

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano il compression set in funzione della compressione iniziale per il pilota 1 e 2:

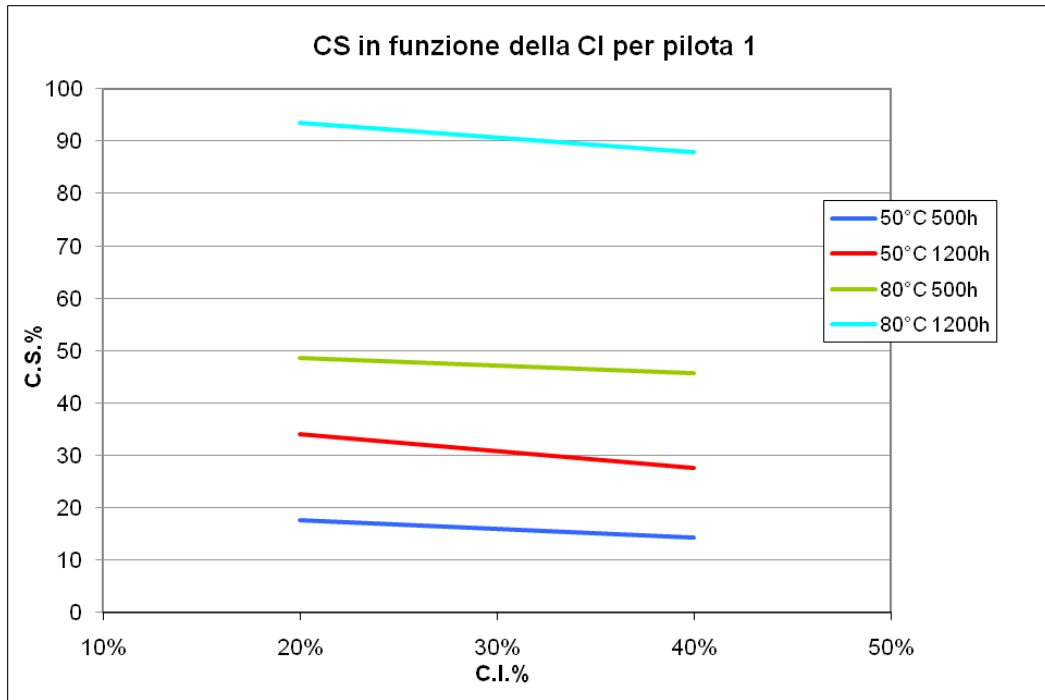


Grafico 6.5 : Comportamento del compression set in funzione della deformazione iniziale facendo la media dei profili appartenenti al pilota 1

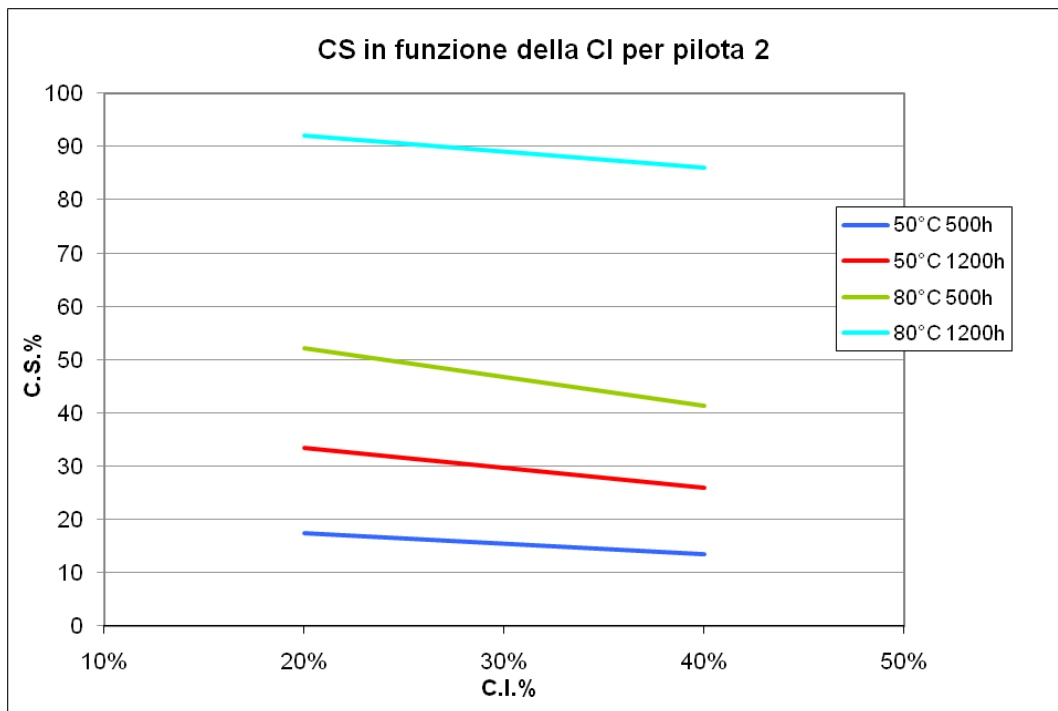


Grafico 6.6 : Comportamento del compression set in funzione della deformazione iniziale facendo la media dei profili appartenenti al pilota 2

Nelle figure precedenti si possono fare 3 considerazioni importanti:

- Il compression set migliora tra le 5 e le 10 unità percentuali al variare della compressione iniziale;
- L'effetto della temperatura è maggiore rispetto al tempo del ciclo termico, ad esempio un ciclo fatto ad 80°C per 500 ore genera valori superiori ad un ciclo eseguito alla temperatura di 50°C per 1200 ore;
- La temperatura di 80°C si è rivelata troppo elevata per questo tipo di mescola, raggiunte le 1200 ore il materiale aveva già superato il 90% del compression set. Quando una risposta accettabile è considerata finquando questo rimane inferiore all'85%.

Vediamo ora il comportamento dei provini normati, ecco i grafici che mostrano il trend del compression set nel tempo:

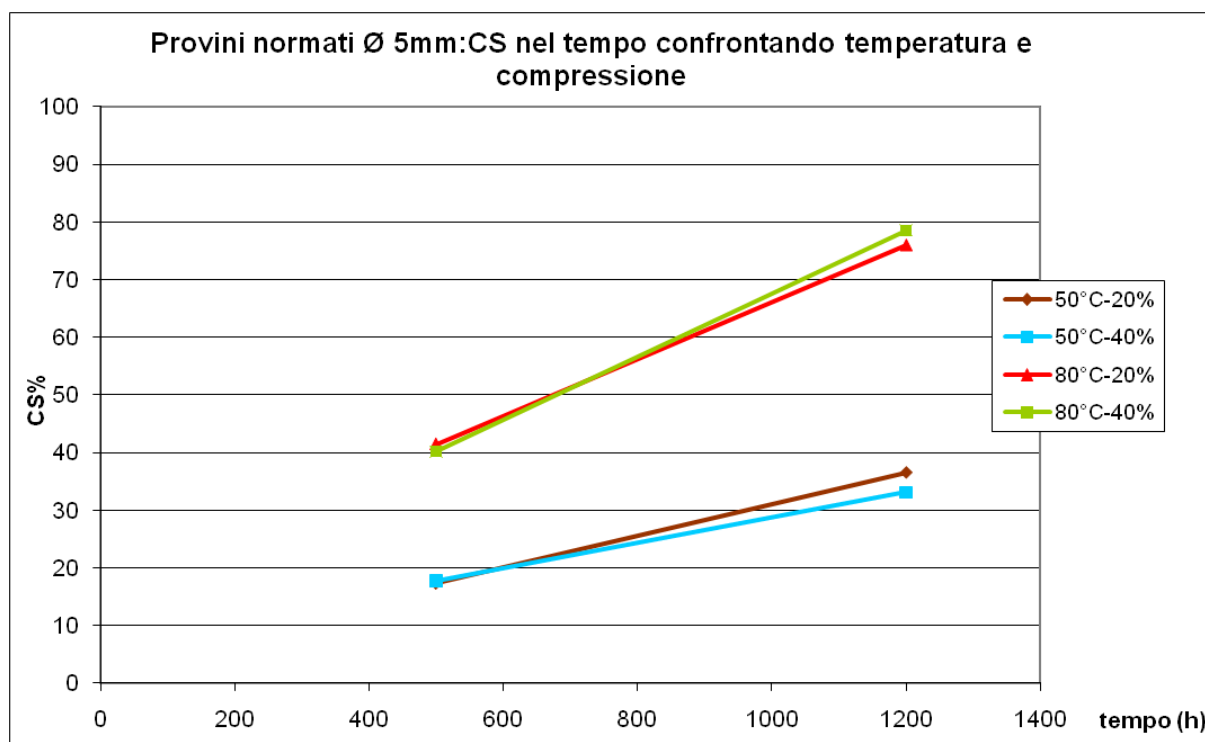


Grafico 6.7 : Comportamento del compression set in funzione del tempo per il provino normato di diametro uguale a 5 mm

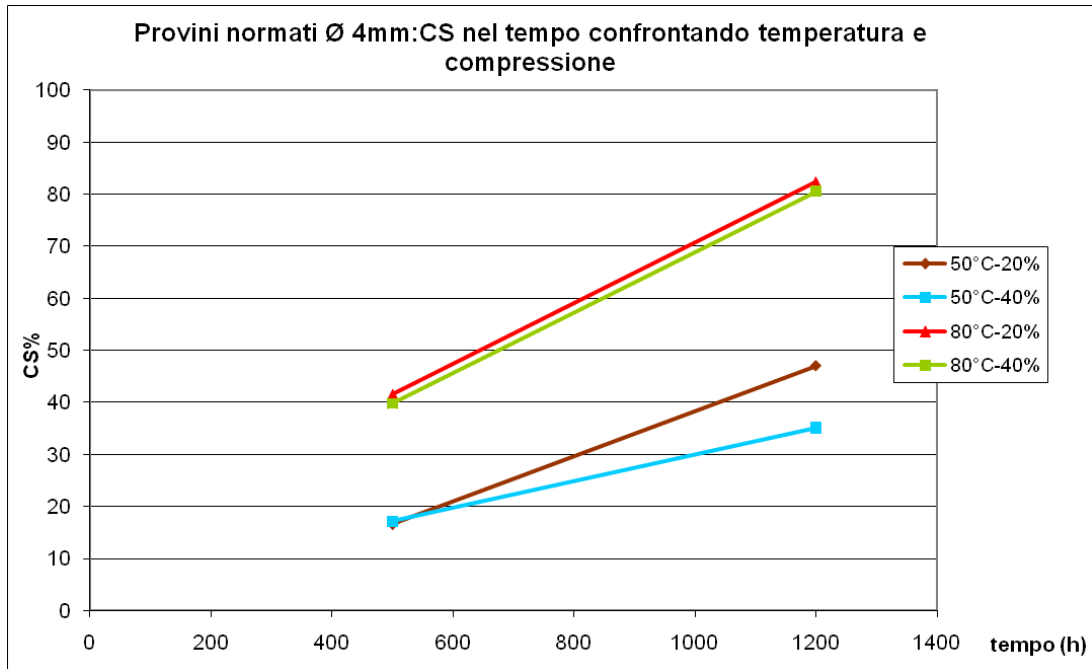


Grafico 6.8 : Comportamento del compression set in funzione del tempo per il provino normato di diametro uguale a 4 mm

Nei 2 grafici precedenti si può notare che il grado di compressione iniziale non influisce sul comportamento dei provini. Unicamente nel caso del provino di diametro uguale a 4 mm alla temperatura di 60°C si ha un valore inferiore.

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano il compression set in funzione della compressione iniziale per i provini normati:

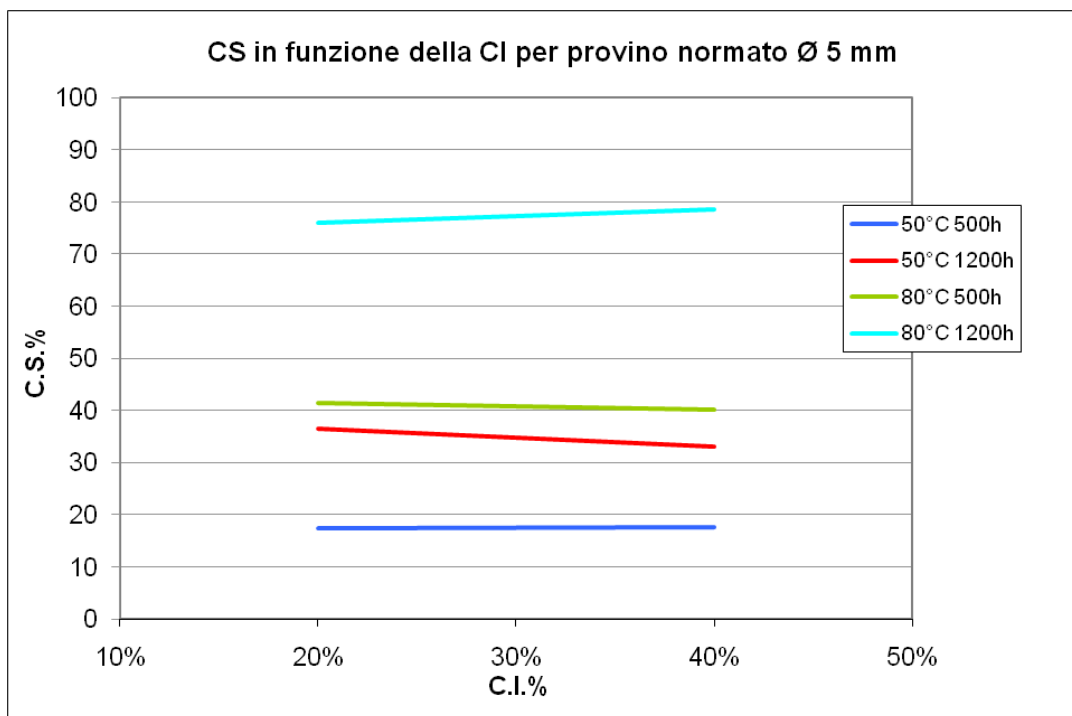


Grafico 6.9 : Comportamento del compression set in funzione della deformazione iniziale per il provino normato di diametro uguale a 5 mm

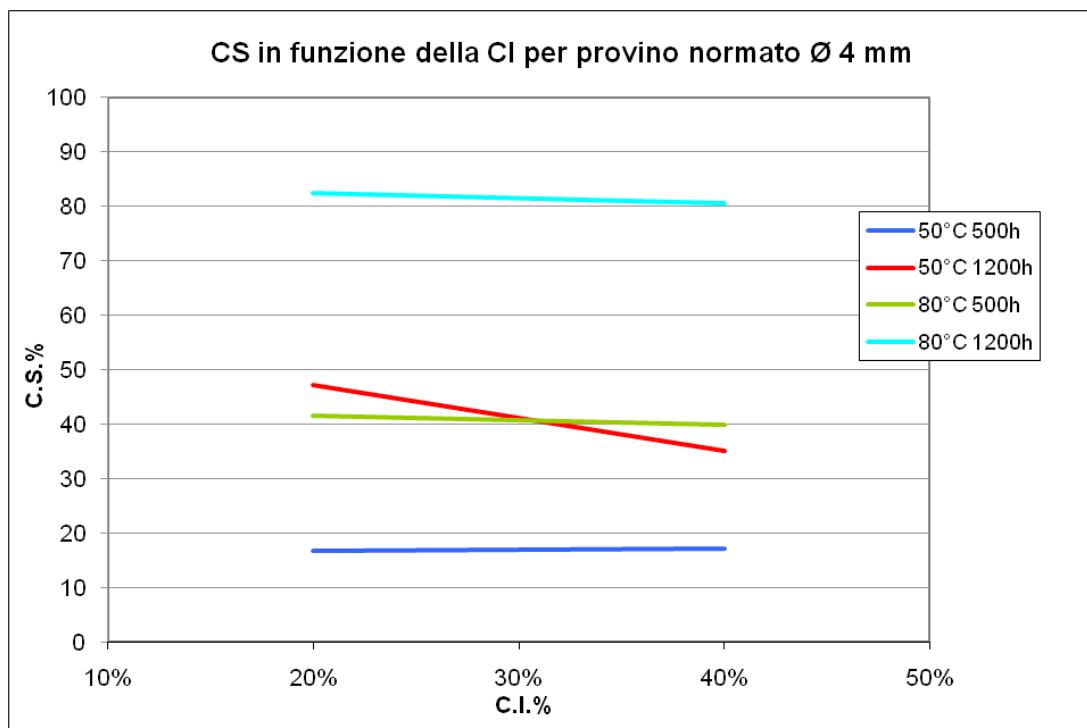


Grafico 6.10 : Comportamento del compression set in funzione della deformazione iniziale per il provino normato di diametro uguale a 4 mm

Nei grafici precedenti i compression set in funzione della compressione iniziale rimangono costanti, solo quella del provino normato di 4 mm dopo il ciclo a 60°C per 1200 ore presenta un'accentuata diminuzione. Considerando quanto esposto nel paragrafo (capitolo precedente vedi Parker), possiamo affermare che:

la compressione iniziale influenza il compression set e la geometria della sezione è altrettanto influente. Ciò deriva dal fatto che i provini non mostrano un'accentuata dipendenza mentre i profili sì. Evidentemente i provini normati così progettati non sono influenzati in modo rilevante dalla deformazione iniziale oppure sono stati selti 2 valori per la compressione iniziale che generano gli stessi valori di compression set essendo la curva del cs in funzione della compressione una parabola positiva (vedi fine paragrafo 5.3).

In conclusione possiamo affermare che i profili che meglio rispondono a questo tipo di invecchiamento sono l'O-ring e il Doppio Bordo.

6.4 Confronto tra i profili e i provini normati

È interessante confrontare le curve di compression set dei profili con quelle dei provini normati. A causa della poca dispersione dei valori assunti dai profili, è stato deciso di farne una media dei valori per poi eseguire il confronto.

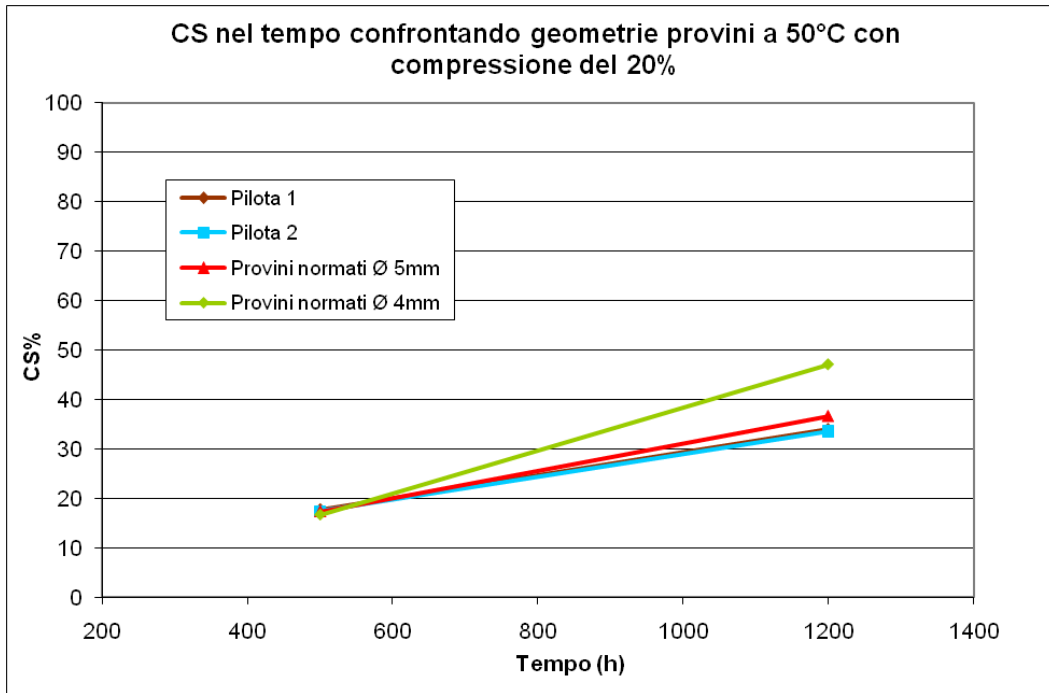


Grafico 6.11 : confronto del compression set dei provini normati e della media dei profili per pilota., a 50°C con una compressione del 20%

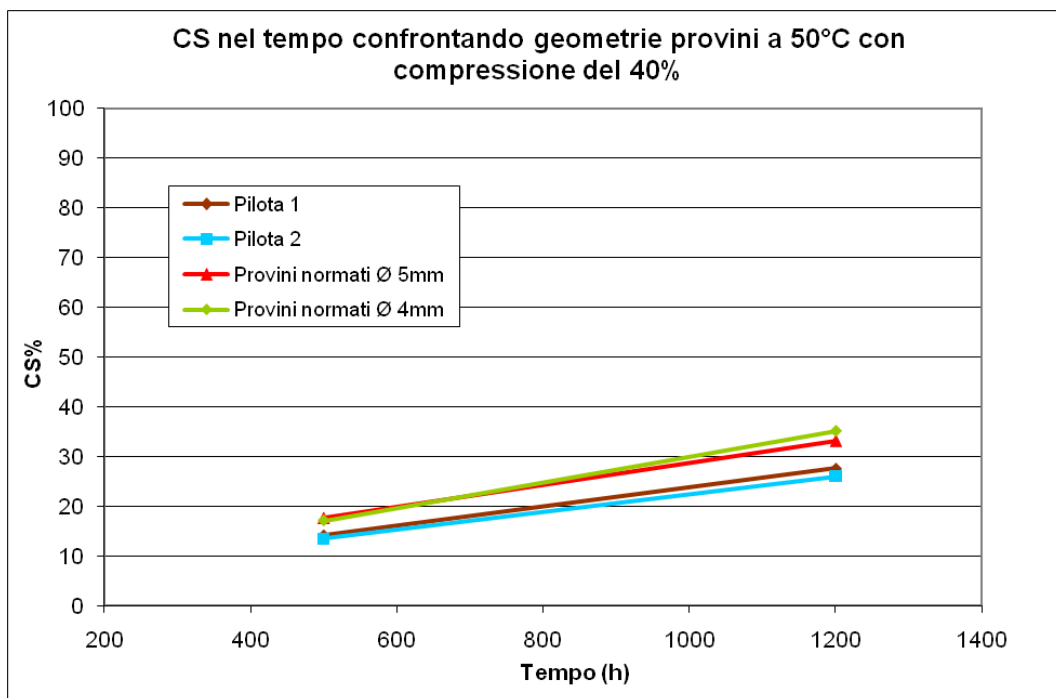


Grafico 6.12 : confronto del compression set dei provini normati e della media dei profili per pilota, a 50°C e una compressione del 40%

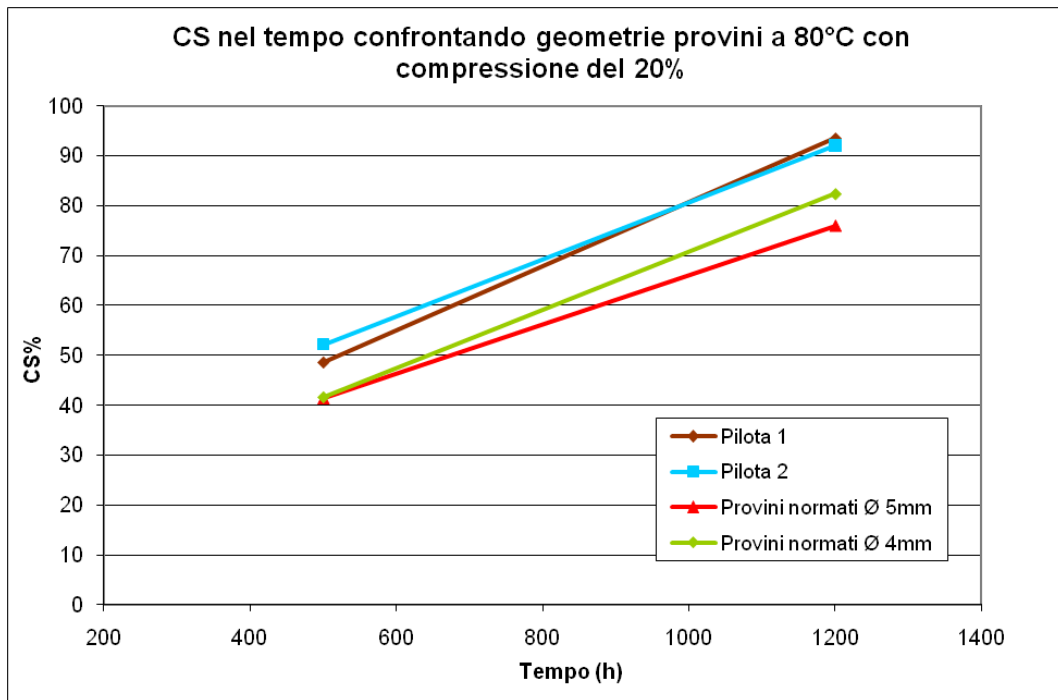


Grafico 6.13 : confronto del compression set dei provini normati e della media dei profili per pilota, a 80°C e una compressione del 20%

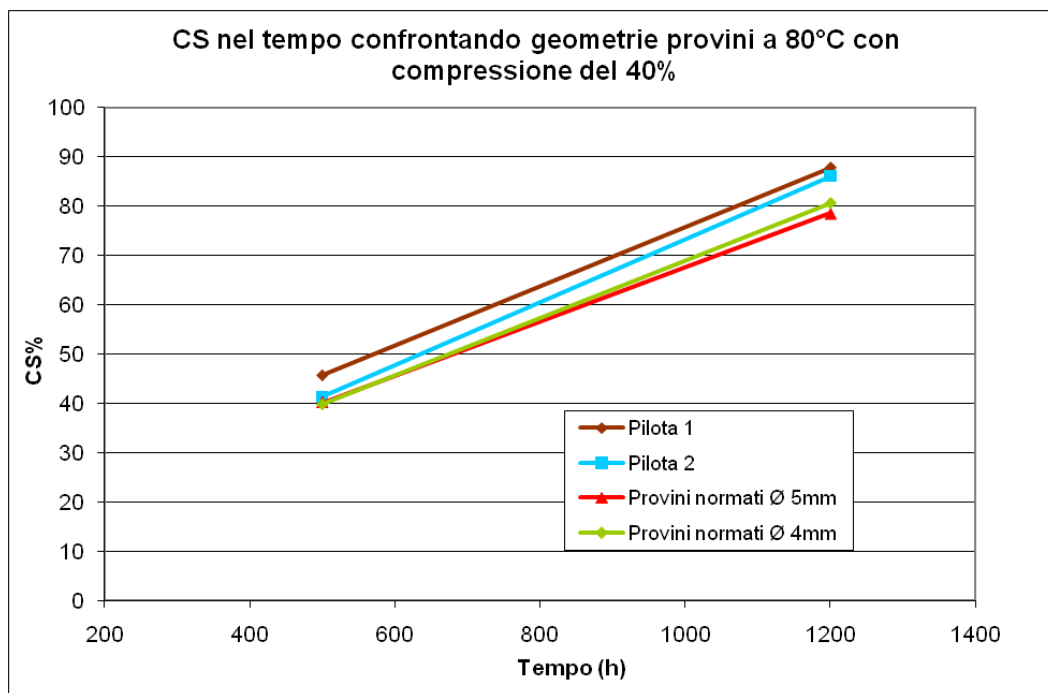


Grafico 6.13 : confronto del compression set dei provini normati e della media dei profili per pilota, a 80°C e una compressione del 40%

Dai grafici proposti si possono fare le seguenti considerazioni:

- I provini normati presentano un comportamento diverso rispetto ai profili tuttavia non presentano una grande differenza.
- Per basse temperature, ad es. 50°C, i provini sottovalutano il materiale che in geometrie diverse resiste meglio all'invecchiamento. Le curve di ϵ_s si posizionano al di sopra rispetto a quelle dei profili.
- Per temperature più alte si ha un'inversione di tendenza. I provini sopravvalutano il materiale poiché le relative curve si trovano sotto quelle dei profili.

CONCLUSIONI

Nei capitoli precedenti è stata spiegata l'attività svolta durante il mio tirocinio in SitLaPrecisa Spa, riassumiamo ora il lavoro svolto, i risultati e le conclusioni tratte.

L'obiettivo del tirocinio consisteva nella caratterizzazione di guarnizioni in HNBR destinate al sistema integrato HRdelta, in particolare nel prevedere la vita utile delle guarnizioni scelte per la produzione del primo lotto pilota del sistema. Il punto di partenza è stato la costruzione delle curve di compression set dipendente dal tempo e della temperatura. Successivamente alla costruzione dell'intervallo di confidenza, considerando il limite superiore di tale intervallo sono stati impiegati il metodo di Arrhenius e di William Landel Ferry per prevederne la vita utile. I risultati ottenuti, nonostante le 3 guarnizioni analizzate siano costituite dalla stessa miscela e vengano compresse per un valore molto simile, mostrano curve di Arrhenius molto diverse tra loro. Ciò accade sia considerando il compression set nominale sia quello derivato dal limite superiore dell'intervallo di confidenza. Dal modello di Arrhenius, i grafici ottenuti considerando lo spessore nominale mostrano che la guarnizione chiamata "Impeller Housing" è la più performante, seguita da quella chiamata "Airbox", quella che presenta i valori più negativi è la terza ovvero la "Mixing Adapter". Considerando l'intervallo di confidenza, a causa della maggiore dispersione dei dati sperimentali, si ha che è la guarnizione "Airbox" presenta valori inferiori.

Dal confronto dei 2 modelli usati è emerso che il metodo di Arrhenius, che considera l'influenza delle reazioni chimiche che avvengono all'interno del materiale durante l'invecchiamento, presenta valori di tempo molto superiori rispetto al metodo WLF, che considera invece gli aspetti fisici come lo scorrimento viscoelastico delle catene polimeriche. Una possibile causa può essere dovuta al fatto che per temperature non superiori ai 60°C le reazioni chimiche all'interno del materiale non hanno l'energia sufficiente per reagire, comportando una vita utile di centinaia di anni. D'altro canto si hanno dei cambi di tendenza per quanto riguarda le guarnizioni Impeller Housing e Mixing Adapter. Ad 80°C infatti nei 2 casi si ha che è il metodo WLF che genera tempi superiori. Ciò potrebbe significare che a quella temperatura le reazioni chimiche hanno una maggiore influenza. A 100°C i modelli offrono tempi simili.

A fronte delle temperature di utilizzo, cioè tra i 50 e i 60°C, si è concluso che le guarnizioni conservano per i tempi richiesti compression set accettabili. Rispondono quindi adeguatamente alle sollecitazioni a cui vengono sottoposte.

Parallelamente a questa campagna principale ne è stata eseguita una seconda, usando direttamente i sistemi ai quali sono destinate le guarnizioni. In questo modo si è voluto verificare che la campagna in piastra riproducesse fedelmente le condizioni reali di lavoro. Inoltre in due dei 4 sistemi utilizzati sono stati inseriti degli spessori in modo da riprodurre il caso in cui si sia compiuto un errore di assemblaggio o si siano verificate deformazioni della produzione dei componenti. Le curve di compression set ottenute si dispongono tutte al di sotto di quelle costruite nella prima campagna. Questo risultato ci porta a considerare accettabile la previsione della vita utile fatta in precedenza in quanto queste sottovalutano la resistenza del materiale. Inoltre i compression set dei sistemi modificati si sono rivelati superiori rispetto a quelli dei sistemi con configurazione standard. Questo comportamento suggerisce la seguente domanda: aumentando il grado di compressione iniziale ottengo sempre una diminuzione dei valori di compression set?

Contemporaneamente a queste 2 campagne ne è stata avviata una terza col tentativo di scoprire se esiste una particolare geometria per la sezione di una guarnizione che risponda meglio di altre all'invecchiamento. Facendo considerazioni in base all'esperienza e alla letteratura, sono stati progettati 6 diversi profili e sono stati sottoposti a cicli termici. Il secondo obiettivo di questa campagna è stato quello di verificare l'effettiva presenza di un'influenza da parte della compressione iniziale sul compression set finale. Per questo sono stati scelti 2 livelli di compressione. Oltre ai profili sono stati inseriti dei provini normati in modo da avere un termine di confronto. I risultati ottenuti ci hanno mostrato che i profili migliori sono l'"O-ring" e il "Doppio Bordo". Considerando invece l'influenza della deformazione iniziale si è osservato che i provini normati non risentono del diverso stato di compressione, mentre i profili sì. Come nella seconda campagna, ad una compressione superiore si ottiene un compression set minore. Altra osservazione è la seguente: alla temperatura di 50°C i provini normati hanno un compression set superiore rispetto ai profili, mentre ad 80°C si ha la situazione opposta.

Alla luce del lavoro concluso è possibile fare le seguenti considerazioni:

I fattori che influenzano la risposta di una guarnizione, nelle stesse condizioni ambientali, sono:

- il materiale
- la quota di compressione
- la forma geometrica
- le dimensioni

Quando viene avviata una campagna sperimentale per la previsione della vita utile si deve fare la massima attenzione a riprodurre il più fedelmente possibile le reali condizioni di lavoro.

La scelta delle temperature di prova è un passaggio fondamentale. È opportuno usare il maggior numero di temperature possibili e un piccolo delta tra di esse, ad esempio di 10°C, in modo da costruire in questo modo curve di regressione fedeli al comportamento reale.

È da evitare l'uso di provini normati per la previsione della vita utile di guarnizioni, anche se composti dallo stesso materiale. L'uso delle guarnizioni reali può essere più dispendioso ma non si rischia di sopravvalutare il materiale.

Concludendo, i risultati ottenuti possono essere considerati significativi e interessanti. La previsione della vita utile di un componente ha un'enorme importanza in campo ingegneristico poiché ci permette di prevedere quando questo componente non sarà più in grado di rispondere in modo adeguato alle sollecitazioni per il quale è stato creato. Sostituendolo è possibile evitare guasti o rotture della macchina di cui ne è parte. A questo punto sarebbe interessante la programmazione di una campagna che tenga in considerazione tutte le osservazioni riportate sopra in modo da poter essere una base di lavoro per la progettazione di nuove guarnizioni.

Riferimenti bibliografici

- [1] Materiale di proprietà di Sit La Precisa
- [2] Dott.ssa Giovanna Brusatin, Materiale didattico del corso “Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici”
- [3] <http://www.tecnogomma.eu/>
- [4] <http://www.britannica.com/>
- [5] <http://www.tecnicagasket.com/>
- [6] <http://www.ing.unina.it/>
- [7] <http://www.ing.unitn.it/>
- [8] <http://www.o-ring-lab.com/>
- [9] Dott. Livio Corain, Materiale didattico del corso “Metodi statistici e probabilistici per l’ingegneria”
- [10] *Parker O-ring Handbook*, Parker (2007)
- [11] <http://www.iisrp.com/>
- [12] Robert Flitney, *Seals and Sealing handbook*, Elsevier Academy Press (2007)
- [13] James E. Mark - Burak Erman - Frederick R. Eirich, *The science and technology of rubber*, Elsevier Academy Press (2005)
- [14] Robert C. Klingender, *Handbook of specialty elastomers*, CRC Press (2008)
- [15] Andrew Ciesielski, *An introduction to rubber technology*, Rapra Technology Limited (1999)
- [16] Alan N. Gent, *Engineering with rubber*, Hanser (2001)
- [17] *Parker O-ring Handbook*, Parker (2007)
- [18] Roger Brown, *Lifetime predictions*, Rapra Technology Limited