

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

TESI DI LAUREA TRIENNALE

***Caratterizzazione di membrane e guarnizioni in NBR e HNBR;
previsione della vita utile mediante modello di Arrhenius e misure di
compression set***

Relatore: *Dott.ssa Giovanna Brusatin*

Correlatore: *Dott. Marco Croin*

Laureanda: *Silvia Di Giannantonio*

Anno Accademico 2010-2011

INDICE

Introduzione

Capitolo 1– Gomma acrilonitrile-butadiene	5
1.1 Proprietà fisiche	7
1.2 Processi di produzione	9
1.2.1 Vulcanizzazione	11
1.3 Compounding	12
1.4 Applicazioni	13
Capitolo 2 – Il processo di invecchiamento	14
2.1 Compression set	15
2.2 Modello di Arrhenius	17
Capitolo 3 – Caratterizzazione guarnizioni in NBR	20
3.1 Descrizione della campagna sperimentale.....	20
3.2 Risultati	23
3.2.1 Curve di compression set.....	23
3.2.2 Previsione della vita utile tramite modello di Arrhenius	25
3.2.3 Confronto con dati del 2007.....	27
Capitolo 4 – Caratterizzazione guarnizioni in HNBR gialla	29
4.1 Descrizione della campagna sperimentale	29
4.2 Risultati.....	31
4.2.1 Curve di compression set.....	31
4.2.2 Previsione della vita utile tramite modello di Arrhenius	33
4.1.1 Confronto con HNBR nera.....	36
Conclusioni	37
Bibliografia	39

INTRODUZIONE

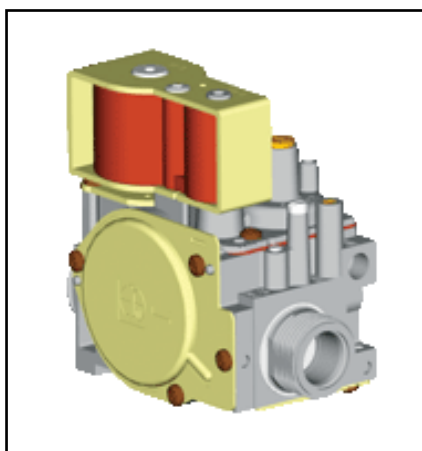
Ho svolto la mia attività di tirocinio presso il reparto di ricerca e sviluppo della SIT la precisa, azienda italiana che dal 1953 si occupa della produzione e distribuzione di componenti e sistemi per il controllo, la regolazione e la sicurezza degli apparecchi a gas.



La gamma dei prodotti SIT comprende:

- *controlli meccanici*: controlli multifunzionali per apparecchi alimentati a gas
- *controlli elettronici*: schede elettroniche per la gestione degli apparecchi a gas
- *sensori*: termocoppie, bruciatori pilota, analizzatori d'atmosfera, sensori di temperatura e pressostati

Questo lavoro tratta dei due compiti che mi sono stati assegnati durante la mia permanenza presso la SIT e che riguardano entrambi la valutazione della vita utile in funzione della temperatura di 5 tipi di guarnizioni in NBR e HNBR, provenienti da fornitore esterno ed alloggiato nella valvola Sigma 848, visibile in figura: il dispositivo è un controllo



Valvola multifunzionale Sigma 848

multifunzionale con due elettrovalvole, regolatore di pressione servoassistito e dispositivo pneumatico per il controllo del flusso di gas in funzione dell'apporto dell'aria comburente.

In condizioni operative è soggetto a condizioni variabili di temperatura, pressione, portata di gas e flussi di potenza termica, che portano ad inevitabili fenomeni di degrado termo-ossidativo nei suoi componenti in gomma che per questo devono avere proprietà a lungo termine adeguate per assolvere completamente ai compiti loro richiesti.

Il mio primo incarico è stata la campagna sperimentale per la caratterizzazione dei componenti in NBR: disponendo di dati di compression set del 2007, ho dovuto progettare e portare avanti test in valvola per verificare che i cinque componenti garantiscano la tenuta fino a 15 anni. Questo primo progetto è stato motivato dalla necessità, dopo alcuni anni, di rinnovare dati di previsione della vita utile successivamente a possibili variazioni dei parametri di processo.

La seconda campagna sperimentale ha riguardato invece la caratterizzazione di 5 componenti in gomma HNBR gialla: lo scetticismo dell'industria della gomma verso colorazioni diverse rispetto a quella fornita dal nerofumo ha fatto sì che solo negli ultimi anni si diffondesse l'uso di elementi di tenuta colorati. Con questo lavoro, successivamente alla caratterizzazione in termini di compression set, si è voluto verificare che la vita in servizio in funzione della temperatura di utilizzo fosse adeguata e sufficiente per rispettare gli standard di prodotto; si è inoltre colta l'occasione per impostare un confronto delle prestazioni in termini di vita utile con i componenti in HNBR nera.

I capitoli che seguono offrono quindi un primo approfondimento sul materiale in questione, la gomma acrilonitrile-butadiene; successivamente ci si soffermerà nella spiegazione dei metodi di misura e modelli utilizzati per il raggiungimento dei risultati.

CAPITOLO 1

GOMMA ACRILONITRILE BUTADIENE

1.1 Proprietà

L'elastomero usato per i componenti oggetto del mio studio è il copolimero acrilonitrile-butadiene, conosciuto anche come Buna-N o semplicemente gomma nitrile;

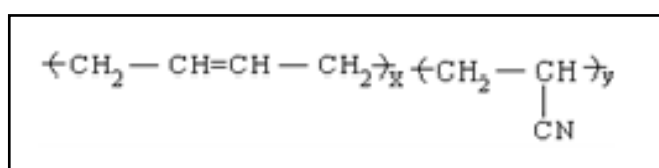


Figura 1.1 : unità ripetitiva della gomma acrilonitrile butadiene

La sua elevata resistenza agli olii, ai combustibili e alle alte temperature, conferitale dalla polarità dell' ACN, le ha permesso di raggiungere negli anni un ruolo centrale nell'industria delle gomme e in applicazioni che vanno dal campo dell'automotive a quello dell'industria petrolifera.

La percentuale di acrilonitrile nella catena polimerica può variare tra il 18% e il 50% ed è uno dei primi e fondamentali criteri per la differenziazione delle proprietà dell'NBR, come si vede dalla tabella 1.2:

Classification	Acrylonitrile content, %
Low nitrile	< 24
Medium nitrile	25 – 30
Medium–high nitrile	31 – 35
High nitrile	36 – 42
Ultra-high nitrile	> 43

Tabella 1.2: classificazione della gomma acrilonitrile in base al contenuto di ACN

il suo contenuto influisce su alcune proprietà base come resistenza agli olii e ai solventi, flessibilità alle basse temperature, temperatura di transizione vetrosa e resistenza all'abrasione.

In particolare all'aumentare dell'ACN nel compounding si ottiene un sensibile miglioramento della:

- resistenza agli olii e idrocarburi
- processabilità
- impermeabilità ai gas e all'aria
- resistenza a trazione
- resistenza all'abrasione
- resistenza al calore e all'invecchiamento;

d'altra parte si ha un peggioramento di:

- resilienza
- compression set
- velocità di polimerizzazione
- flessibilità alle basse temperature

Altro parametro importante è la temperatura di transizione vetrosa: come si vede in figura 1.2 la Tg aumenta all'aumentare del contenuto di acrilonitrile, essendo questo responsabile del grado di reticolazione della gomma.

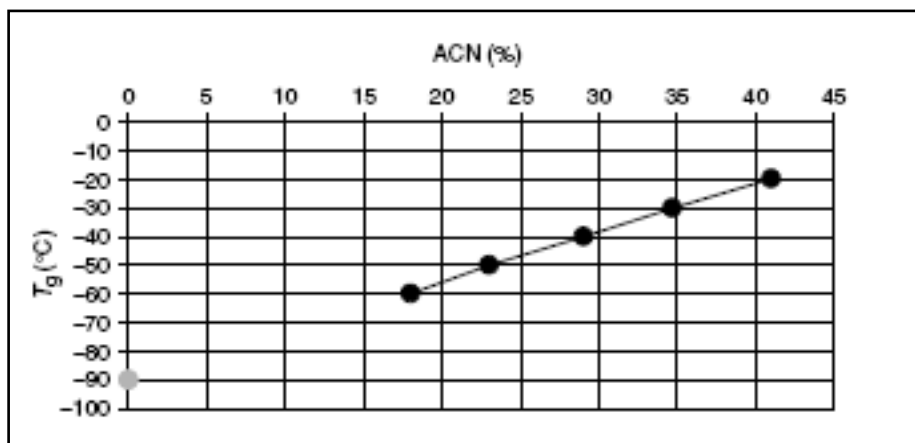


Figura 1.3: andamento della temperatura di transizione vetrosa con la percentuale di ACN

Allo stesso tempo, la polarità dell'acrilonitrile in catena conferisce alla gomma scarsa resistenza ai liquidi polari come chetoni, esteri, solventi clorinati e solventi aromatici come benzene e toluene.

Anche la resistenza agli agenti atmosferici è piuttosto scarsa, poiché i doppi legami in catena reagiscono facilmente con ossigeno e azoto; è per questo che nella maggior parte delle applicazioni si preferisce mantenere la gomma a contatto con uno strato di olio lubrificante o

in immersione, evitando così il contatto con l'aria. Laddove questo non sia possibile si sceglie spesso di usare l'NBR in blend con PVC per conferirle resistenza ambientale e all'abrasione, rinunciando però alle buone proprietà fisiche alle basse e alte temperature.

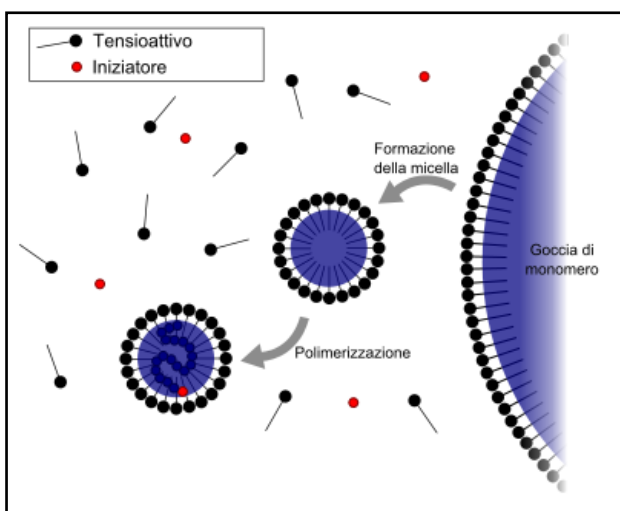
Anche la resistenza meccanica può essere migliorata con l'aggiunta di filler rinforzanti, che verranno trattati nei paragrafi successivi.

1.2 Processo di produzione

L'NBR viene industrialmente prodotta tramite copolimerizzazione radicalica in emulsione, molto spesso a basse temperature (5-30°C); è un metodo di polimerizzazione in fase eterogenea caratterizzata da alte velocità di polimerizzazione e da basse percentuali di monomero non reagito.

La polimerizzazione radicalica in emulsione prevede un ambiente di reazione inizialmente formato da due tipi di monomeri, dall'acqua che costituisce la fase continua del sistema, l'iniziatore ed un tensioattivo.

I tensioattivi o emulsionanti sono costituiti da molecole aventi un'estremità polare ed idrofila ed una coda apolare ed idrorepellente e che per questo in acqua tendono a ridurre la tensione superficiale disponendosi a formare delle micelle di varia forma, come si vede in figura 1.4. Quando il monomero viene disperso nell'emulsione si dispone in gocce che vengono stabilizzate superficialmente dal tensioattivo e fungono da riserva di monomero per la polimerizzazione che può essere schematizzata nelle seguenti fasi:



- piccole quantità di monomero si solubilizzano all'interno delle micelle ed una parte piccolissima nell'acqua;
- gli iniziatori vengono sciolti e attivati nella fase acquosa dove avviene l'incontro tra i radicali primari ed i primi monomeri;
- i radicali in accrescimento, assomigliando a molecole di emulsionante, vengono assorbiti in

Figura 1.4: Rappresentazione del processo di polimerizzazione in emulsione

una micella dove continuano la polimerizzazione a spese del monomero presente all'interno. La reazione può continuare grazie alla continua diffusione del monomero dalle gocce, attraverso l'acqua e nelle micelle fin quando un nuovo radicale non diffonde al loro interno terminando la reazione per combinazione.

Il prodotto finale del processo è un lattice che viene coagulato mediante l'aggiunta di un elettrolita, infine seccato e compresso in balle, come riassunto in figura 1.5.

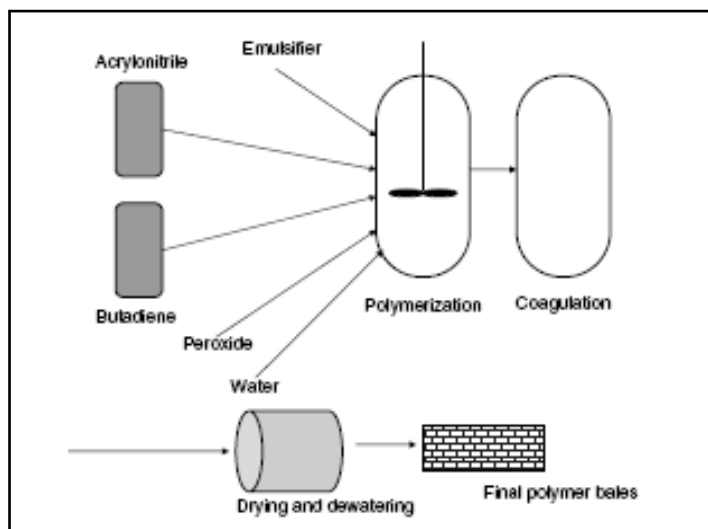


Figura 1.4: processo di produzione dell'NBR

Come già anticipato la polimerizzazione dell'NBR viene solitamente condotta a freddo, per ottenere una

maggiore percentuale di catene lineari. Il processo a caldo invece, con l'utilizzo di temperature che vanno dai 30 ai 40°C, porta alla formazione di catene polimeriche fortemente ramificate che forniscono al materiale maggiore resistenza allo strappo a caldo e al flusso grazie agli entanglements di tipo fisico.

Possibili varianti dell'NBR sono la XNBR e l'HNBR:

la prima è la *NBR carbossilata*, ottenuta con l'aggiunta di acido carbossilico al compounding, con il risultato di un polimero aventi maggiori proprietà meccaniche, in particolare resistenza a trazione, all'abrasione e allo strappo; contemporaneamente si ha un peggioramento delle proprietà alle basse temperature, della resilienza e del compression set.

L'*HNBR* invece è la gomma acrilonitrile-butadiene idrogenata ed è anche il secondo tipo di elastomero usato per i componenti oggetto del mio studio: è largamente conosciuta per le sue buone proprietà fisiche e per il loro eccellente mantenimento anche dopo lunghe esposizioni alle elevate temperature e agli olii, oltre a possedere una maggiore resistenza all'invecchiamento e agli agenti atmosferici.

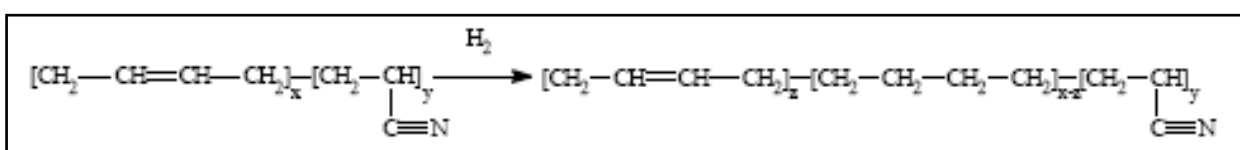


Figura 1.5: struttura dell' HNBR a partire dall'NBR

L'HNBR, come mostrato in Figura 1.5, viene prodotta a partire dalla completa o parziale idrogenazione dell'NBR in soluzione in presenza di un catalizzatore: in questo modo vengono saturati i doppi legami C=C responsabili dei fenomeni di degrado termo-ossidativo.

Grazie a queste proprietà l'HNBR trova ampio impiego in applicazioni che richiedano prestazioni elevate.

1.2.1 Vulcanizzazione

Per la vulcanizzazione dell'NBR vengono usati diversi metodi: la vulcanizzazione con zolfo, la Efficient Vulcanization (EV), la semi-EV e la vulcanizzazione tramite perossidi.

La vulcanizzazione con zolfo è la più usata per gomme che possiedono siti insaturi nella loro struttura: si utilizza o 0,5-5% di zolfo con una combinazione di attivatori e acceleratori e la reticolazione avviene dopo riscaldamento durante il processo di formatura, tipicamente a temperature tra i 120 e i 180°C. Il tipo di reticolazione che si ottiene è del tipo mostrato in Figura 1.5b, dove più atomi di zolfo fanno da ponte tra due macromolecole.

Dal momento che lo zolfo non è molto solubile nell'NBR, si preferiscono solitamente i sistemi EV e semi-EV: il primo prevede l'uso di particolari tipi di acceleratori aventi, nelle proprie molecole, atomi di zolfo disponibili per la reticolazione. Quello che si ottiene è una reticolazione composta prevalentemente da singoli atomi di zolfo legati a due atomi di carbonio di due diverse catene polimeriche, come si vede in Figura 1.5a.

Il semi-EV è semplicemente un sistema intermedio tra i due sopra descritti.

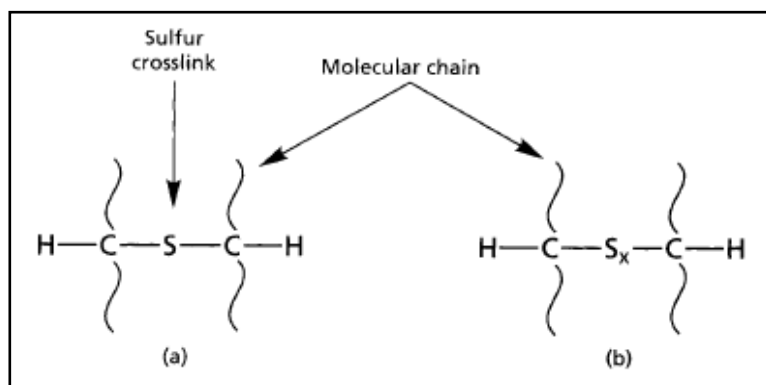


Figura 1.5: (a) Reticolazione da EV. (b) Reticolazione convenzionale con zolfo

Grazie alla minore stabilità termica dei legami zolfo-zolfo rispetto a quelli zolfo-carbonio, la reticolazione da vulcanizzazione convenzionale risulta meno resistente alle alte temperature dei sistemi EV e semi-EV, oltre ad avere un peggiore compression set.

La vulcanizzazione tramite perossidi invece è stata sviluppata per reticolare gomme che non

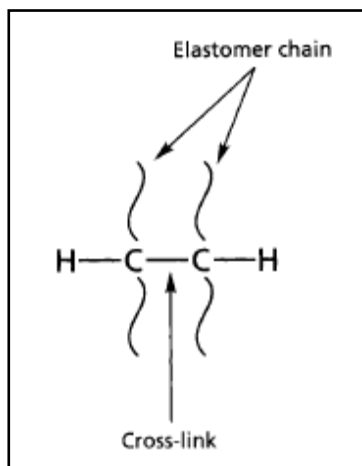


Figura 1.6: Reticolazione con perossidi

possiedono doppi legami in catena, ma oggi viene usata anche per polimeri insaturi come l’NBR: i perossidi reagiscono con la catena polimerica estraendo atomi di idrogeno dai legami C-H, creando così dei radicali polimerici in grado di reagire tra loro; in questo modo si ottengono catene polimeriche direttamente legate tra loro tramite legami carbonio-carbonio, come mostrato in Figura 1.6, che sono più forti rispetto ai legami zolfo-carbonio e conferiscono alla gomma maggiore stabilità termica oltre ad una maggiore resistenza all’invecchiamento e un miglior compression set.

1.3 Compounding

La progettazione di un compound per l’NBR deve considerare in ordine di importanza i seguenti componenti:

- *plasticizzanti*: sono additivi costituiti da molecole a basso peso molecolare, che svolgono la loro funzione aumentando la distanza tra le macromolecole, aumentando il volume libero e consentendo quindi una maggiore mobilità delle catene polimeriche. Il risultato è un’aumento della plasticità del materiale, della flessibilità alle basse temperature, una riduzione della durezza del vulcanizzato e soprattutto un miglioramento della processabilità. La natura polare della gomma nitrile costringe all’uso di plasticizzanti liquidi polari come il DOP diottilftalato, il DIOP diisottilftalato.
- *sistema di cura*: è l’insieme di vulcanizzanti (descritti del paragrafo precedente), attivatori ed acceleratori. I primi, utilizzati per l’attivazione della reazione di

reticolazione sono solitamente costituiti da acido stearico e ossido di zinco mentre gli acceleratori vengono usati per ridurre i tempi di vulcanizzazione e la temperatura di processo.

- *antiossidanti e antiozonanti*: come detto precedentemente l’NBR è particolarmente sensibile all’esposizione all’ossigeno e all’ozono poiché reagendo con i doppi legami carbonio-carbonio provocano il degrado del materiale. Tali reazioni di ossigenazione e ozonizzazione possono essere ritardate da antiossidanti come il BHT terz-butil-idrossianisolo o molecole contenenti gruppi fenolici sostituiti che agiscono da terminatori di radicali.
- *filler rinforzanti*: hanno il compito di aumentare la durezza e in generale migliorare le proprietà meccaniche del vulcanizzato; i tipi di filler sono molteplici e permettono di variare l’entità del rinforzo a seconda della dimensione delle particelle delle quali è costituito: si va da un alto grado di rinforzo per particelle di nerofumo intorno ai 10 nm, fino ad un basso grado di rinforzo per particelle di carbonato di calcio maggiori di 300 nm. Comuni tipi di filler sono, in ordine di rinforzo decrescente: il nerofumo e la silice, le argille e infine il carbonato di calcio.

1.4 Applicazioni

L’NBR possiede una grande varietà di campi di applicazione che richiedono resistenza agli olii e ai carburanti, come nel settore automobilistico dove viene usata per la produzione di tubi flessibili, guarnizioni di tenuta o-ring e membrane; nel campo industriale viene invece impiegata per il rivestimento di rulli da stampaggio, tubi idraulici, nastri trasportatori e per ogni tipo di guarnizione per sistemi idraulici.

CAPITOLO 2

IL PROCESSO DI INVECCHIAMENTO

Il termine invecchiamento è un termine usato per descrivere l'insieme dei cambiamenti nel tempo delle proprietà di un materiale che portano ad un parziale o completo degrado.

Questi cambiamenti possono manifestarsi come processi di infragilimento, rammollimento, formazione di crepe nel materiale e ad un generale peggioramento delle prestazioni.

L'entità del degrado dipende da molti fattori, tra i più importanti il tipo di polimero (se possiede siti insaturi o meno), il tipo di sistema di cura e il tipo di antidegradanti aggiunti al compounding.

I fattori che influiscono nel processo di invecchiamento di una gomma sono molteplici, tra i più importanti sono da descrivere brevemente:

- *l'ossigeno e ozono*: in dipendenza dal tipo di gomma possono portare a scissioni di catena con successiva perdita di consistenza, oppure alla formazione di nuove reticolazioni, come nel caso della gomma nitrile, e quindi ad indurimento e infragilimento.
- *il calore*: ha l'effetto di accelerare i processi di ossidazione che si manifestano in modo più evidente al crescere della temperatura e in vulcanizzati con reticolazioni più corte: questo perché le reticolazioni di zolfo mostrano energie di legame crescenti al diminuire del contenuto di zolfo, perciò vulcanizzati con reticolazioni più corte come quelle ottenute con i sistemi EV e semi EV hanno maggiore stabilità al calore di quelli ottenuti con sistemi di cura convenzionali.

In figura sono mostrati range di temperature di utilizzo di alcuni tipi di elastomeri.

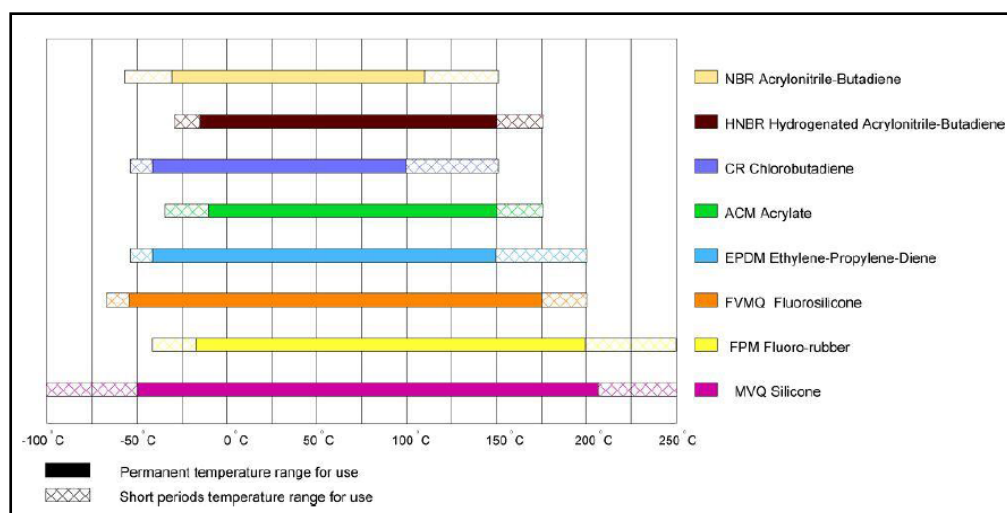


Figura 2.1: resistenza alle temperature di alcuni tipi di elastomeri

È interessante osservare come l’NBR sia utilizzabile a lungo termine a temperature più basse e distribuite in un intervallo più stretto rispetto a quelle dell’HNBR: dai -30°C ai 120°C la prima, da -10°C ai 150°C la seconda. La differenza è da ricercarsi nella minore presenza di legami insaturi nell’HNBR che la porta perciò ad essere più resistente all’invecchiamento e alle elevate temperature;

- *umidità, vapore, sostanze chimiche*: alle elevate temperature ed in assenza di ossigeno (ad esempio a contatto con olii) possono avvenire diverse reazioni. I cambiamenti strutturali per gomme sensibili all’ossidazione come la gomma acrilonitrile in queste condizioni sono più lenti di quelli in presenza di ossigeno e permettono perciò il loro utilizzo a temperature più elevate.

Risulta pertanto evidente che predire la vita utile di elementi di tenuta in gomma sottoposti a severe condizioni di esercizio è piuttosto difficile, specialmente perché la certezza della tenuta può essere ottenuta solo con test che coprano l’intero periodo di utilizzo.

Le mie due campagne sperimentali non terranno conto di tutti i fattori sopra elencati, ma si limiteranno alla valutazione della vita utile in funzione della temperatura; l’approssimazione risulta ragionevole considerate le elevate temperature di esercizio a cui sono sottoposti i componenti

In seguito si procederà quindi alla descrizione dei metodi e modelli utilizzati per la previsione della vita utile dei componenti: il compression set ed il modello di Arrhenius.

2.1 Il compression set

Il compression set è il parametro meccanico utilizzato in questo lavoro per descrivere il degrado termico ed è definito come la capacità di un componente di recuperare il suo spessore iniziale successivamente ad una prolungata compressione a deformazione costante.

Essendo un effetto della viscoelasticità propria dei materiali polimerici è influenzato e quindi dipendente da tempo e temperatura.

In figura è mostrata la definizione di compression set:

$$C.S\% = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \cdot 100$$

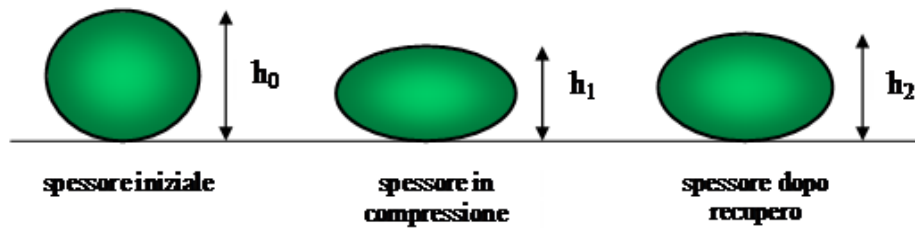


Figura 2.2: Definizione di compression set

Si può capire subito come un C.S dello 0%, ottenuto per $h_2 = h_0$, non sia mai raggiunto nella realtà poiché, per fattori legati all'isteresi della gomma, lo spessore iniziale non viene mai recuperato totalmente; dal lato opposto un C.S del 100% si ottiene per $h_2 = h_1$ ovvero nel caso che lo spessore misurato dopo il tempo di recupero rimanga uguale alla quota di compressione. Perciò minore è il valore di compression set e meglio resisterà il materiale ad una deformazione permanente ad una data temperatura.

I meccanismi che influiscono sui valori ottenibili da delle prove di compression set sono riassumibili in due tipi di componenti, una fisica ed una chimica:

- la *componente fisica* è legata alla viscoelasticità del materiale e quindi alla dipendenza dal tempo e alla non istantaneità della risposta del materiale ad una sollecitazione
- la *componente chimica* è invece strettamente legata al fenomeno di invecchiamento della gomma, quindi all'azione combinata dei fenomeni ossidativi e delle alte temperature, come precedentemente descritto.

Conseguenza della partecipazione della componente viscoelastica sui valori di compression set si ha evidentemente nella misura dello spessore a fine trattamento h_2 :

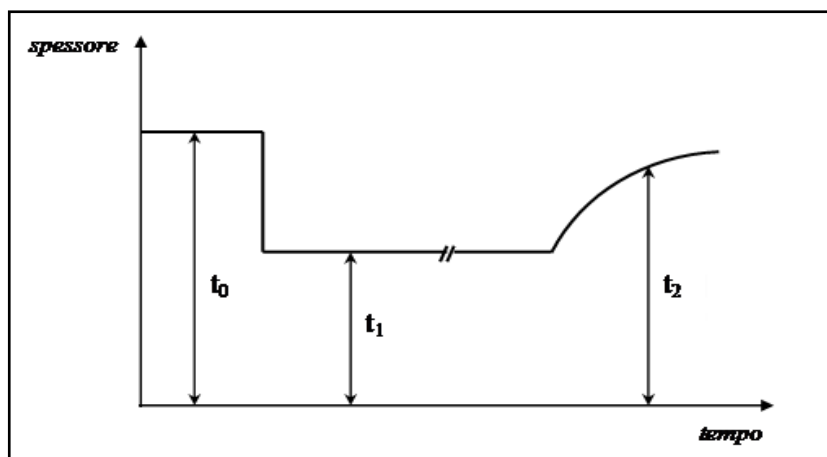


Figura 2.3: Andamento dello spessore nel tempo in una prova di compression set

come si vede in figura 2.3, lo spessore che viene misurato una volta annullata la prova di compressione è una funzione crescente con il tempo, per cui maggiore sarà il tempo dopo il quale viene effettuata la misurazione dello spessore t_2 , maggiore sarà il suo valore. Per questo motivo nelle misure di compression set è consigliato fornire al materiale tempo sufficiente per il recupero dello spessore, che non raggiungerà mai quello iniziale, ma tenderà ad un certo valore convenzionalmente fissato come t_2 .

I dati da compression set sono molto usati nell'industria della gomma sia per la facilità con la quale si possono condurre le prove sia perché fornisce una misura diretta della resistenza all'invecchiamento del materiale e del grado di vulcanizzazione; bisogna tuttavia prestare particolare attenzione nel comparare questo tipo di dati poiché oltre ad essere definiti in modi diversi, i dati di compression set calcolati dai fornitori sui provini normati si possono discostare anche di molto da quelli del prodotto finito per la differenza tra le condizioni di vulcanizzazione.

2.1 Il modello di Arrhenius

Tra i vari modelli disponibili in letteratura il modello di Arrhenius è sicuramente quello più usato per predire la vita utile di componenti in gomma per l'estrema affidabilità dei dati ottenibili.

Il modello è basato sulla teoria di Arrhenius sulla accelerazione termica delle reazioni chimiche e sul concetto dell'energia di attivazione di un processo, dove la velocità di reazione è legata alla temperatura mediante l'equazione di Arrhenius:

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

oppure in termini logaritmici: $\ln K(T) = -\frac{E_a}{RT} + C$

dove $K(T)$ è la velocità di reazione, T è la temperatura assoluta, R la costante universale dei gas, E_a l'energia di attivazione della reazione, A una costante.

Da questa relazione si vede come il logaritmo naturale della velocità di reazione sia proporzionale a $1/T$ e che quindi in un diagramma $\ln K-1/T$ la pendenza della retta sia pari a meno- E_a/R ; quindi se la velocità di reazione è conosciuta per diverse temperature, può essere calcolata E_a e si possono così estrapolare velocità di reazione ad altre temperature.

Dal momento che il fenomeno dell'invecchiamento e il comportamento viscoelastico possono essere considerati come processi termicamente attivati, l'equazione di Arrhenius può essere a buon ragione utilizzata in questo lavoro per stimare cambiamenti a lungo termine di una certa proprietà; è per questo che il punto di partenza per il suo utilizzo è la conoscenza, a partire da misure fisiche, di una generica proprietà le cui variazioni siano correlabili con le reazioni chimiche che avvengono durante il processo di degrado, ed in questo lavoro è stato scelto per i motivi prima descritti il compression set.

Pertanto è possibile riscrivere l'equazione di Arrhenius sostituendo il tempo alla velocità di reazione:

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

È questa la relazione matematica usata per la previsione della vita utile di un materiale: assegnato infatti un valore limite per la proprietà in esame ed una temperatura di esercizio, permette di ricavare il tempo entro il quale il materiale mantiene le proprietà progettate.

2.2.1 Procedura di applicazione

Per descrivere meglio in cosa consista l'applicazione del modello di Arrhenius si riporta di seguito un breve esempio che descriva la procedura.

Si supponga di possedere dati riguardo l'andamento di una generica proprietà p in funzione del tempo e a diverse temperature, come in Figura 2.4 e di un suo certo valore di soglia p_i , oltre il quale si ritiene di non potersi spingere per poter mantenere determinate proprietà del materiale; in corrispondenza dell'ordinata p_i pertanto vi saranno tre punti di intersezione con le curve parametriche in T , ai quali corrisponderanno i tre valori in ascissa t_1 , t_2 e t_3 .

Il passo successivo consiste nel riportare le coppie di valori tempo-temperatura ottenuti in questo modo, in un piano $\ln t$, $1/T$ come mostrato in Figura 1.4 a destra e si usa il metodo dei minimi quadrati per ricavare le costanti a e b dell'equazione di Arrhenius, ovviamente validi per il valore fissato p_i .

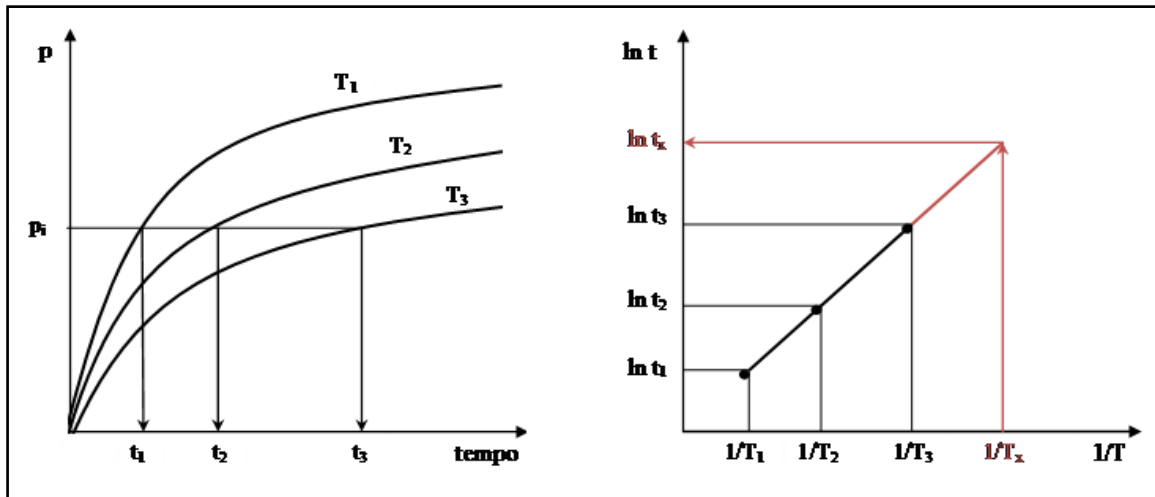


Figura 2.4 a sinistra: andamento di una generica proprietà p nel tempo; a destra: relazione tra tempo e temperatura per il valore limite p_i .

Il grafico così ottenuto permette, grazie ad un'estrapolazione, di predire il tempo di utilizzo massimo del materiale ad una certa temperatura, senza che si superi mai il limite imposto per la proprietà p_i ; alternativamente fissato un certo tempo di utilizzo si può risalire alla temperatura massima di utilizzo per non operare il valore di soglia della proprietà in esame.

Ovviamente la bontà dei risultati dipende tanto dalla qualità della procedura di estrapolazione quanto dall'ampiezza dell'intervallo di temperature e tempi per i quali si conosce l'andamento della proprietà p .

CAPITOLO 3

CARATTERIZZAZIONE GUARNIZIONI IN NBR

3.1 Descrizione della campagna sperimentale

Come già anticipato la prima campagna sperimentale che ho portato avanti ha avuto come fine la previsione della vita utile in funzione della temperatura di 5 componenti in NBR denominati EV1, EV2 inferiore, EV2 superiore, Inferiore e Laterale.

La previsione avverrà dapprima attraverso la misura del compression set in funzione del tempo a diverse temperature per i diversi componenti, per poi trovare, attraverso il modello di Arrhenius, le relazioni tra tempo e temperatura per un valore limite di compression set.

Per l’NBR, consultando alcuni dati sperimentali ottenuti in precedenza, si è scelto di esporre i componenti a 4 diverse temperature: 100, 80, 60 e 50 °C e ai seguenti tempi di esposizione per ogni temperatura:

Temperature (°C)	Tempo (ore)	n.ro componenti
100	21	3x5
	72	3x5
	168	3x5
	264	3x5
	336	3x5
	432	3x5
80	606	3x5
	168	3x5
	336	3x5
	522	3x5
60	672	3x5
	168	3x5
	408	3x5
50	744	3x5
	168	3x5
	410	3x5

Tabella 3.1: Pianificazione delle estrazioni per la campagna sperimentale NBR

Per una maggiore accuratezza dei dati sperimentali si è scelto di testare 3 componenti per ogni coppia di esposizione, per ottenere un compression set mediato su tre valori.

È stato progettato inoltre un minor numero di tempi di esposizione alle basse temperature poichè il compression set che si otterrebbe per quei valori di tempi e temperatura non sarebbe stato significativo.



Figura 3.2: comparatore millesimale

Successivamente alla progettazione delle estrazioni sono stati misurati gli spessori iniziali dei 240 componenti con un comparatore millesimale visibile in Figura 3.2.

I punti di misura sono stati posizionati in modo diverso per ogni tipo di componente come visibile nelle Figure 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7.

La posizione dei punti di misura è stata scelta in modo da poter trovare valori di compression set che riflettessero al meglio lo stato di degrado effettivo del componente, sono quindi state scelti punti sufficientemente distribuiti e maggiormente sottoposti a compressione.

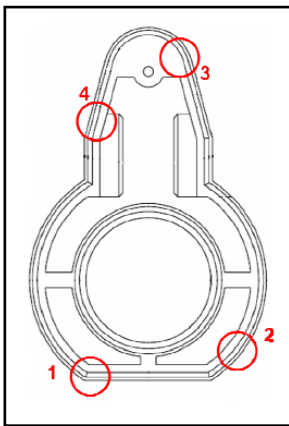


Figura 3.3: EV1

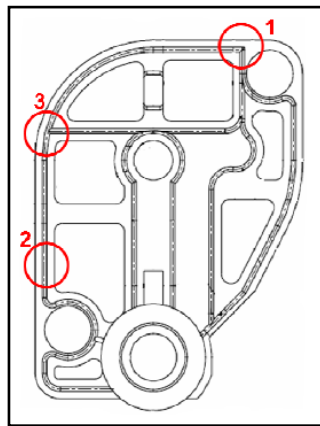


Figura 3.4: EV2 inferiore

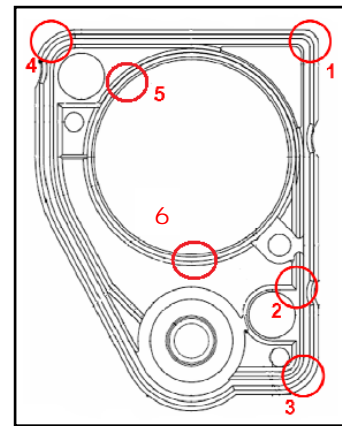


Figura 3.5: EV2 superiore

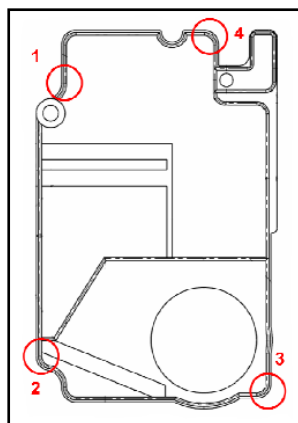


Figura 3.6: Inferiore

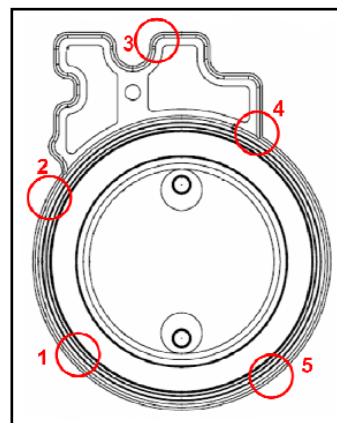


Figura 3.7: Laterale

Una volta ultimata la misurazione i componenti sono stati montati nei pressofusi ed inseriti nei forni programmati alle quattro temperature sopra citate.

Al momento del prelievo di ogni terna di valvole sono stati misurati gli spessori di ciascun componente: le misurazioni sono state poi ripetute più volte nei giorni successivi e a intervalli regolari per seguire l'andamento del recupero dello spessore da parte del materiale. Come esempio si riporta l'andamento dello spessore dei tre componenti EV1 esposti a 100°C per 192 ore:

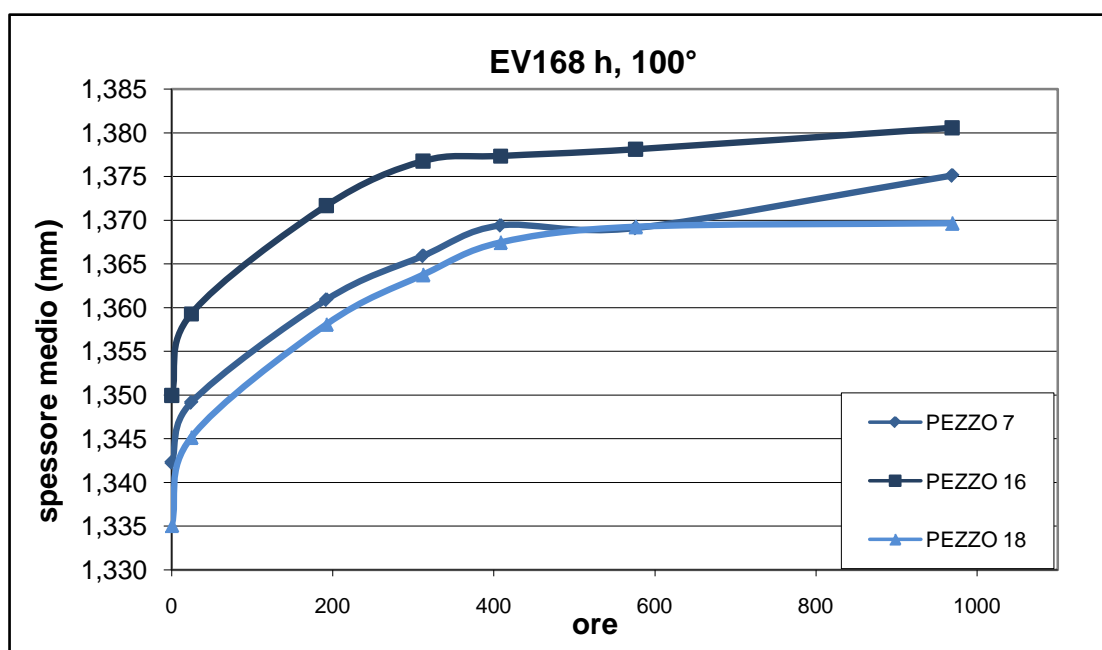


Figura 3.8: andamento dello spessore di tre componenti di tipo EV1 dopo l'esposizione a 100°C per 168 ore

Si nota bene come già per 400 ore la variazione di spessore dalla misurazione precedente sia dell'ordine del micron, dunque trascurabile. Per questo motivo è stato scelto come definitivo per tutti gli altri componenti lo spessore raggiunto dopo circa 20 giorni.

Sono state infine misurate le profondità delle cave dei pressofusi in corrispondenza dei punti di misura di ciascun componente per ottenere le effettive quote di compressione di ciascuno di essi.

3.2 Risultati

3.2.1 Curve di compression set

I dati di compression set sono stati ottenuti come descritto nel paragrafo 2.1, utilizzando per ciascun componente l'equazione sotto, dove per h_0 si è usato lo spessore iniziale, per t_1 la quota di compressione ovvero la profondità della cava del corpo pressofuso e t_2 per lo spessore finale:

$$C.S\% = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \cdot 100$$

Si è poi usata una regressione logaritmica per interpolare i dati sperimentali. Di seguito si riportano gli andamenti del compression set nel tempo per i cinque tipi di componenti:

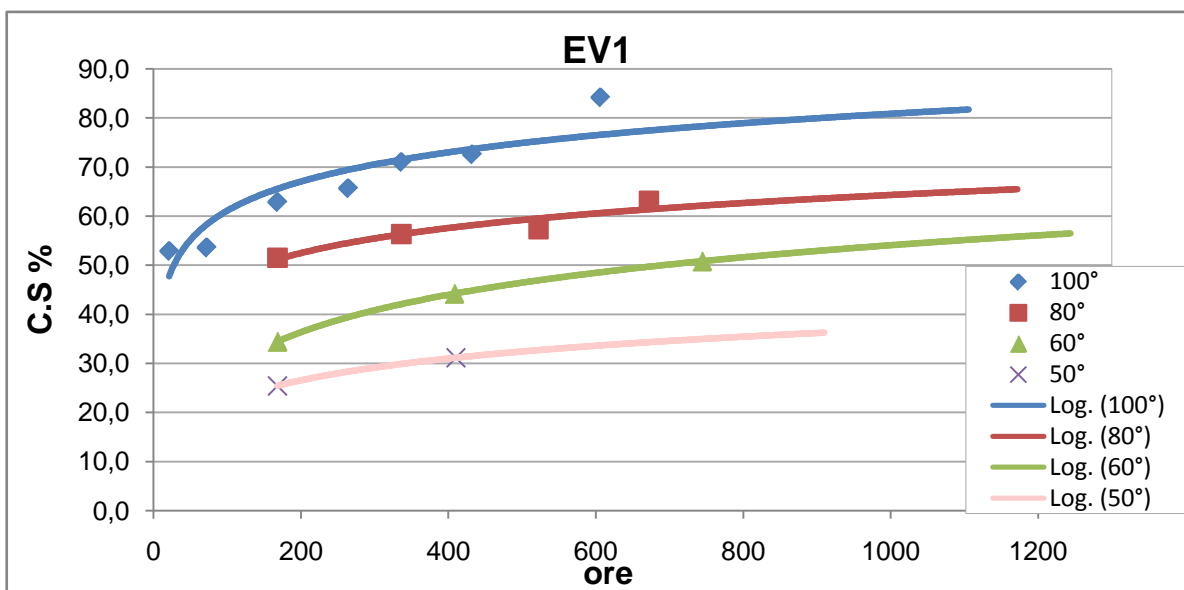


Figura 3.9: andamento del compression set in funzione del tempo per l'EV1

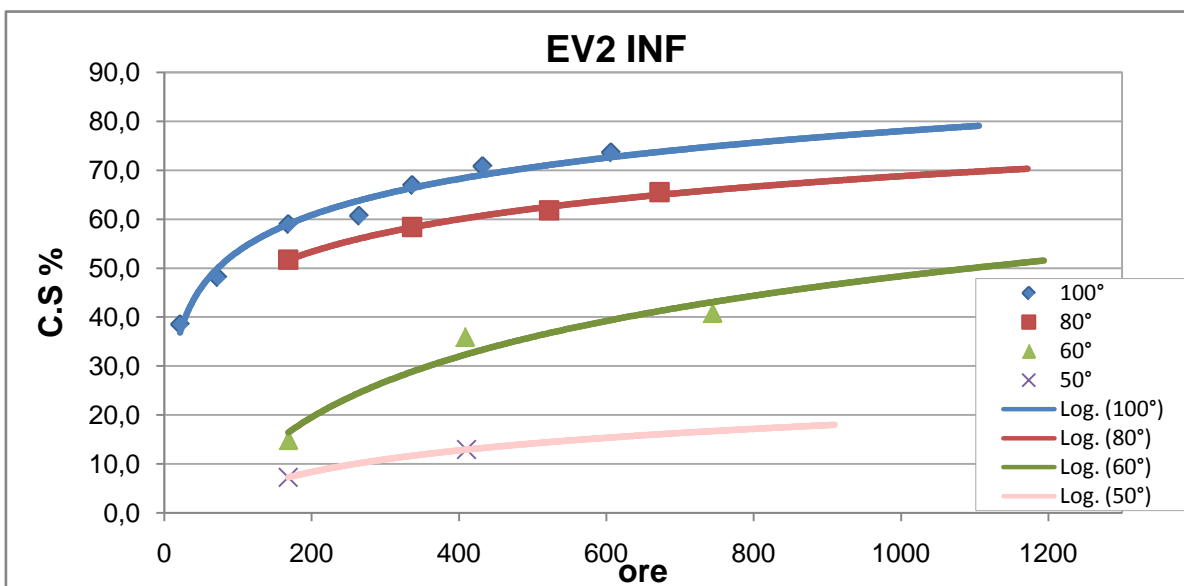


Figura 3.10: andamento del compression set in funzione del tempo per l'EV2 inferiore

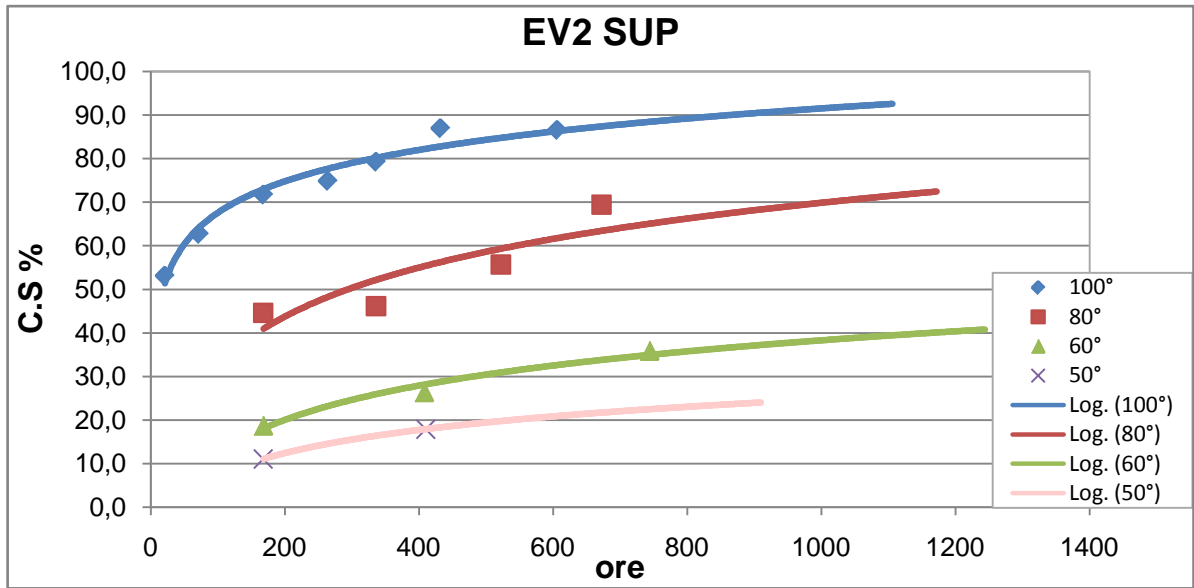


Figura 3.10: andamento del compression set in funzione del tempo per l'EV2 superiore

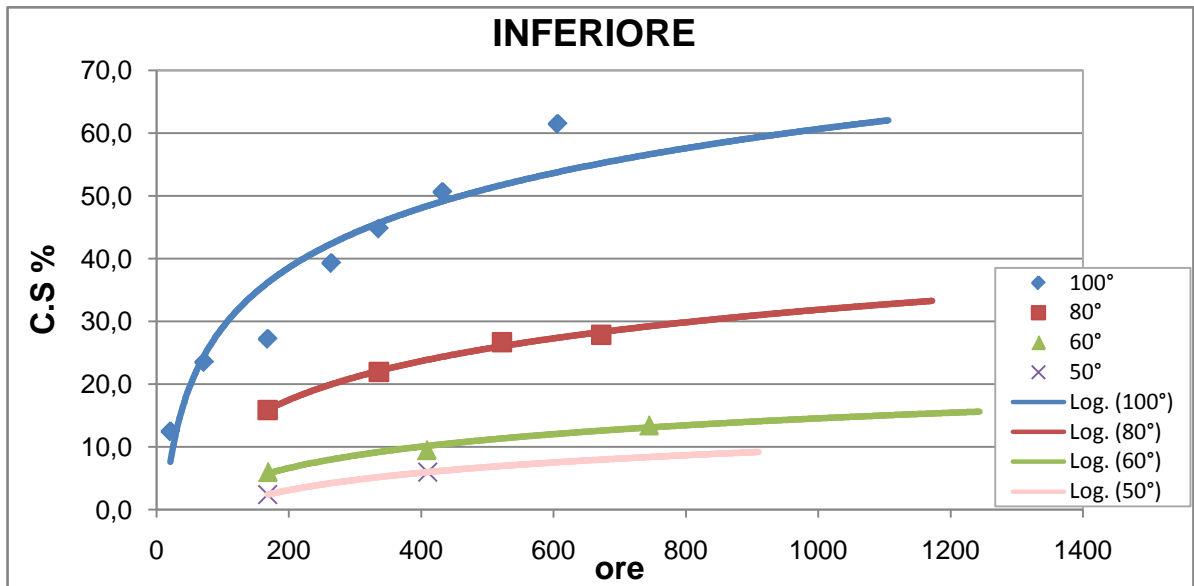


Figura 3.12: Andamento del compression set in funzione del tempo per l'Inferiore

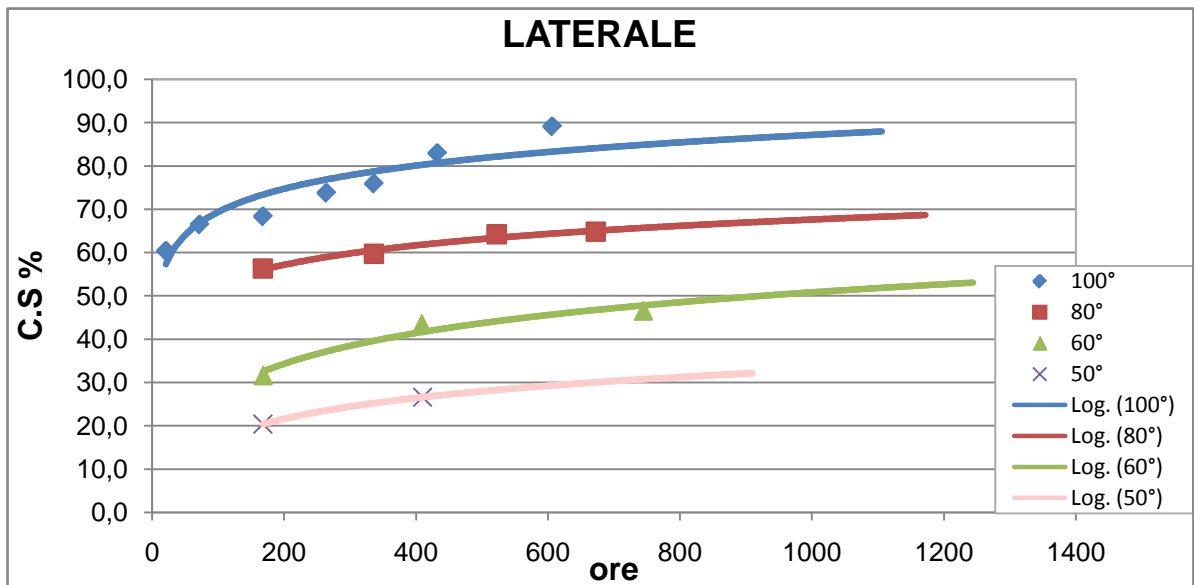


Figura 3.13: Andamento del compression set in funzione del tempo per il Laterale

Dall'osservazione dei grafici si possono trarre le seguenti osservazioni:

- il compression set è crescente con il tempo; l'andamento è giustificato dal fatto che lo spessore che il componente riesce a recuperare diminuisce al crescere dei tempi di esposizione alle temperature di invecchiamento;
- i campioni esposti a temperature e tempi più elevate presentano valori più alti di compression set; questo vuol dire che per questi componenti il degrado aumenta all'aumentare della temperatura e contemporaneamente diminuisce lo spessore recuperato;
- la variabilità dei punti sperimentali cresce al crescere delle temperature ad eccezione del componente EV2 sup che non mostra un buon fit dei dati sperimentali: questo perché sono state incontrate alcune difficoltà nella misura di alcuni suoi punti di spessore a causa delle geometrie dei bordini di tenuta.
- i valori di compression set più bassi sono stati registrati per l'EV1 e l'EV2 inferiore; questo come si vedrà nel seguito avrà riscontro negativo nelle curve di Arrhenius

3.2.2 Previsione della vita utile tramite modello di Arrhenius

Disponendo dei dati e delle curve di compression set, il passo successivo è stato l'utilizzo del metodo di Arrhenius descritto nel paragrafo 2.1 per ricavare le relazioni tempo temperatura per ciascun tipo di componente.

Per questa parte è stata volutamente trascurata la curva di compression set a 50°C per la scarsa affidabilità di una curva interpolante per due soli punti; si lascia perciò la trattazione completa di tutte le misurazioni a sviluppi futuri.

Poiché l'andamento di ciascuna curva di compression set è descritto da un'equazione del tipo:

$$C.S\% = a \cdot \ln(t) + b$$

si è fissato un compression set limite di 85% e si è potuto quindi ricavare il tempo a cui ciascuna curva raggiunge questo valore; si riportano in tabella i tempi così calcolati per i cinque componenti:

EV1			CS	
			85	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	time	ln(time)
100	373,15	0,0027	1623	7,39
80	353,15	0,0028	16701	9,72
60	333,15	0,0030	16731	9,73

Tabella 3.14: regressione logaritmica EV1

EV2 INF			CS	
			85	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	time	ln(time)
100	373,15	0,0027	1930	7,57
80	353,15	0,0028	5397	8,59
60	333,15	0,0030	7719	8,95

Tabella 3.15: regressione logaritmica EV2inf

EV2 SUP			CS	
			85	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	time	ln(time)
100	373,15	0,0027	535	6,28
80	353,15	0,0028	2539	7,84
60	333,15	0,0030	61685	11,03

Tabella 3.16: regressione logaritmica EV2sup

INFERIORE			CS	
			85	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	time	ln(time)
100	373,15	0,0027	5859	8,68
80	353,15	0,0028	384871	12,86
60	333,15	0,0030	1734633502	21,27

Tabella 3.17: regressione logaritmica Inferiore

LATERALE			CS	
			85	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	time	ln(time)
100	373,15	0,0027	753	6,62
80	353,15	0,0028	14395	9,57
60	333,15	0,0030	27949	10,24

Tabella 3.17: regressione logaritmica Laterale

Ricavate in questo modo le coppie di valori tempo-temperatura per ogni tipo di componente si sono potute ricavare, utilizzando il metodo dei minimi quadrati, le costanti c e d dell'equazione di Arrhenius che lega il logaritmo del tempo all'inverso della temperatura per un fissato compression set:

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

Di seguito vengono riportate le equazioni di Arrhenius così ricavate per ogni componente:

- EV1: $\ln(t) = -7105,6 \left(\frac{1}{T} \right) - 11,22$
- EV2 inf: $\ln(t) = 4264,82 \left(\frac{1}{T} \right) - 3,73$:
- EV2 sup: $\ln(t) = 14837,44 \left(\frac{1}{T} \right) - 33,72$

- INFERIORE: $\ln(t) = 39360,15 \left(\frac{1}{T}\right) - 97,42$
- LATERALE: $\ln(t) = 11084,05 \left(\frac{1}{T}\right) - 22,64$

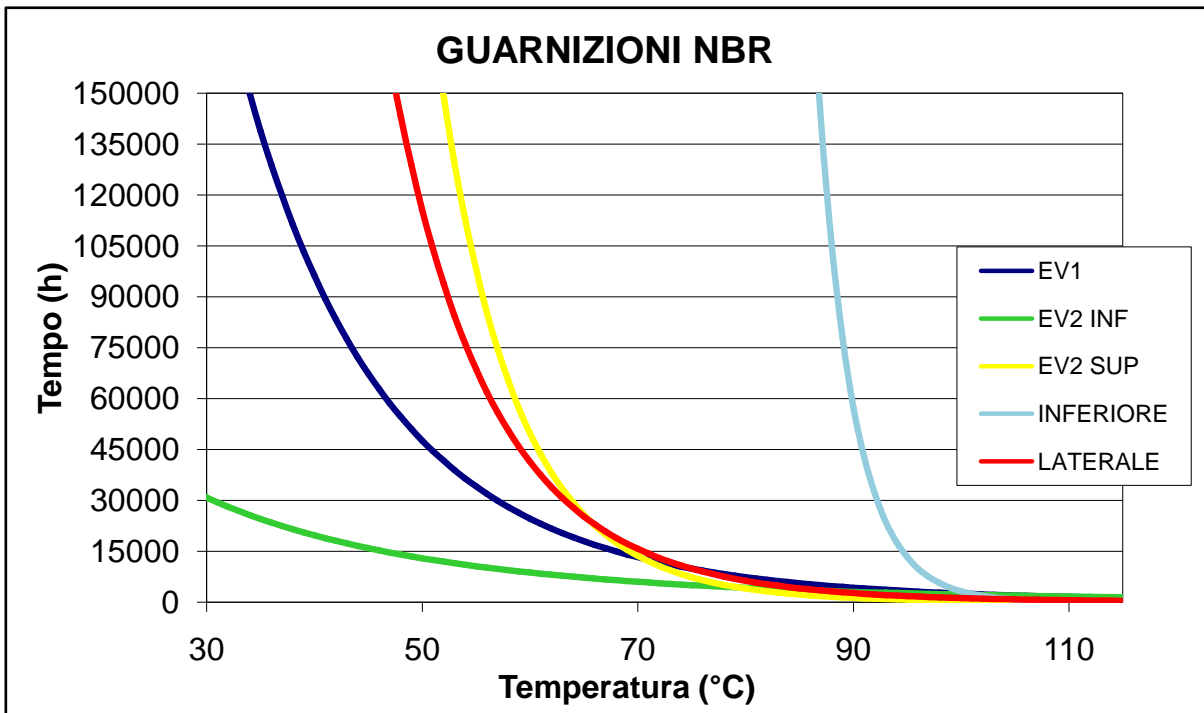


Figura 3.19: Curve di Arrhenius per i componenti EV1, EV2inf, EV2sup, Inferiore e Laterale

Infine, per estrapolazione delle equazioni sopra ricavate, è stato possibile ricavare il grafico riassuntivo riportato sopra: in esso si sono riportati gli andamenti del tempo con la temperatura di ciascun tipo di guarnizione permettendo così agevolmente di predire, scelta una temperatura di utilizzo, il tempo al quale i componenti raggiungono un compression set pari a 85. Quello che si può concludere dall'osservazione del grafico è che:

- a parità di temperatura scelta il componente che ha una maggiore vita utile è l'inferiore: il comportamento è dovuto dal fatto che è il componente che ha maggiori spessori iniziali, per cui il meccanismo del degrado ha fatto più difficoltà a permeare nei bordini di tenuta;
- sempre a parità di temperatura scelta, l'EV2 inferiore è il componente che, prima degli altri raggiunge il valore di compression set limite; il componente è infatti quello con spessori iniziali più bassi e quindi più soggetti ad invecchiamento rispetto agli altri;
- per temperature di circa 80°C le curve, fatta eccezione del componente inferiore, si sovrappongono, manifestando quindi un comportamento simile.

3.3 Confronto con dati del 2007

Di seguito si riporta il grafico riassuntivo delle curve di Arrhenius relative ai dati di compression set ottenuti nel 2007 e con i quali è stato utile impostare un breve confronto:

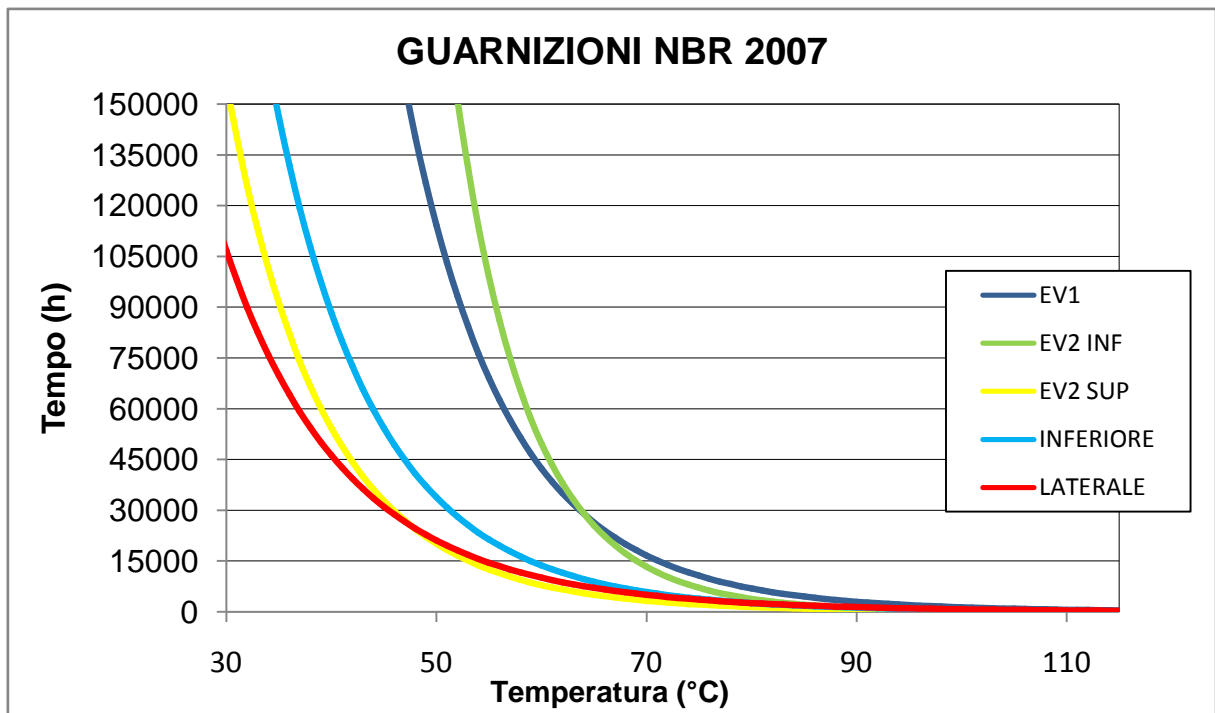


Figura 3.19: Curve di Arrhenius per i componenti EV1, EV2inf, EV2sup, Inferiore e Laterale (2007) in NBR

Salta subito all'occhio è la somiglianza di comportamento tra i vari componenti di questa campagna sperimentale rispetto a quanto ricavato precedentemente ed in particolare si può osservare che:

- a parità di temperatura scelta il componente che mostra minore degrado è l'EV2 inferiore per temperature inferiori a 65°C, mentre è l'EV1 per temperature superiori;
- il componente inferiore non spicca tra gli altri per maggiore resistenza all'invecchiamento, ma come comportamento rientra nella media;
- il componente che dimostra prestazioni peggiori è in questo caso il laterale per temperature inferiori a 45°, mentre è l'EV2 superiore per temperature maggiori.

In generale possiamo dunque concludere che i range di temperature e tempi di utilizzo sono rimaste negli anni pressoché le stesse e che quindi i possibili cambiamenti nei parametri di processo non hanno avuto rilevante influenza nelle prestazioni dei componenti.

CAPITOLO 4

CARATTERIZZAZIONE GUARNIZIONI IN HNBR GIALLA

4.1 Descrizione della campagna sperimentale

La seconda campagna sperimentale che ho portato avanti durante la mia permanenza presso la SIT ha riguardato la caratterizzazione e la previsione della vita utile di 4 guarnizioni e una membrana in HNBR.

I componenti sono analoghi a quelli della campagna sperimentale dell’NBR, possiedono infatti stesse geometrie dei bordini di tenuta e stesse dimensioni, fatta eccezione per gli spessori che risultano leggermente più alti, probabilmente a causa dei diversi parametri di processo e di vulcanizzazione rispetto all’NBR.

Anche in questo caso la previsione della vita utile è avvenuta attraverso le modalità precedentemente descritte ovvero, trovate le relazioni tra valori di compression set in funzione del tempo a varie temperature, si è utilizzato il modello di Arrhenius per ricavare, per ogni componente, le relazioni tra tempo e temperatura per un fissato valore di soglia del compression set.

Per l’HNBR, per la quale ci si aspettava ragionevolmente una maggiore resistenza all’invecchiamento dell’NBR, sono state progettate un minor numero di estrazioni: solamente tre temperature, 100, 80 e 60°C, e i seguenti tempi di esposizione per ogni temperatura:

Temperature (°C)	Tempo (ore)	n.ro componenti
100	192	3x5
	408	3x5
	768	3x5
	1200	3x5
80	408	3x5
	768	3x5
	1200	3x5
60	408	3x5
	768	3x5
	1200	3x5

Tabella 4.1: progettazione della campagna sperimentale HNBR gialla

Sono stati successivamente misurati gli spessori di tutti i componenti con un comparatore millesimale negli stessi punti indicati nelle figure 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 e montati i 150 pezzi nei corpi pressofusi per essere inseriti nei forni programmati a 100, 80 e 60°C.

Come avvenuto per l'NBR, al momento di ciascuna estrazione è stato monitorato l'andamento dello spessore di ciascun pezzo: le misurazioni sono state effettuate il giorno stesso e a intervalli regolari nel tempo ed è stato infine scelto come definitivo e stabile lo spessore recuperato dopo circa 20 giorni, come è avvenuto per le tre membrane laterali riportate come esempio in Figura 4.2, esposte a 100°C per 192 ore:

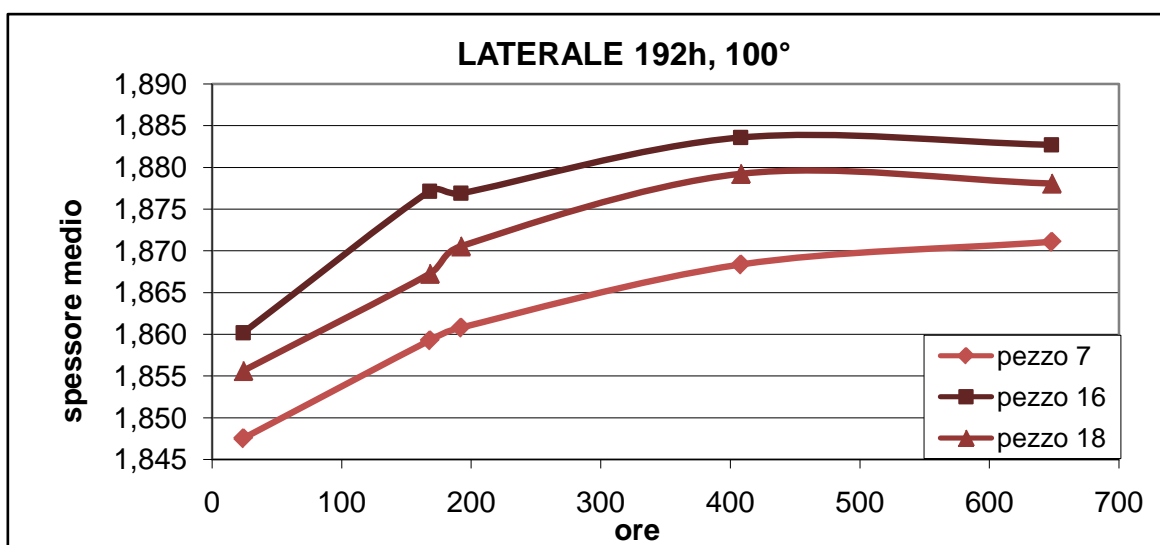


Figura 4.2: *Andamento dello spessore di tre componenti di tipo Laterale dopo l'esposizione a 100°C per 192 ore*

Lo spessore infatti già a circa 400 ore può essere considerato stabile poiché le sue variazioni tra una misura e l'altra differiscono solo di pochi micron.

Sono state inoltre misurate le profondità delle cave di ogni pressofuso in corrispondenza delle varie posizioni di misura delle guarnizioni.

In figura 4.3 sono mostrate i cinque tipi di guarnizione e membrane in HNBR per far notare il tipico colore giallo di questa mescola.

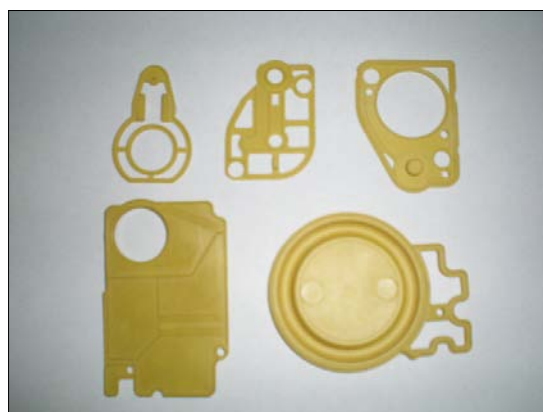


Figura 4.3: *Guarnizioni e membrane in HNBR*

4.1 Risultati

4.1.1 Curve di compression set

Le curve di compression set riportate ne seguito sono state ottenute con gli stessi procedimenti descritti nel paragrafo 2.1 ed utilizzati nella campagna sperimentale precedente, nel paragrafo 3.2.1.

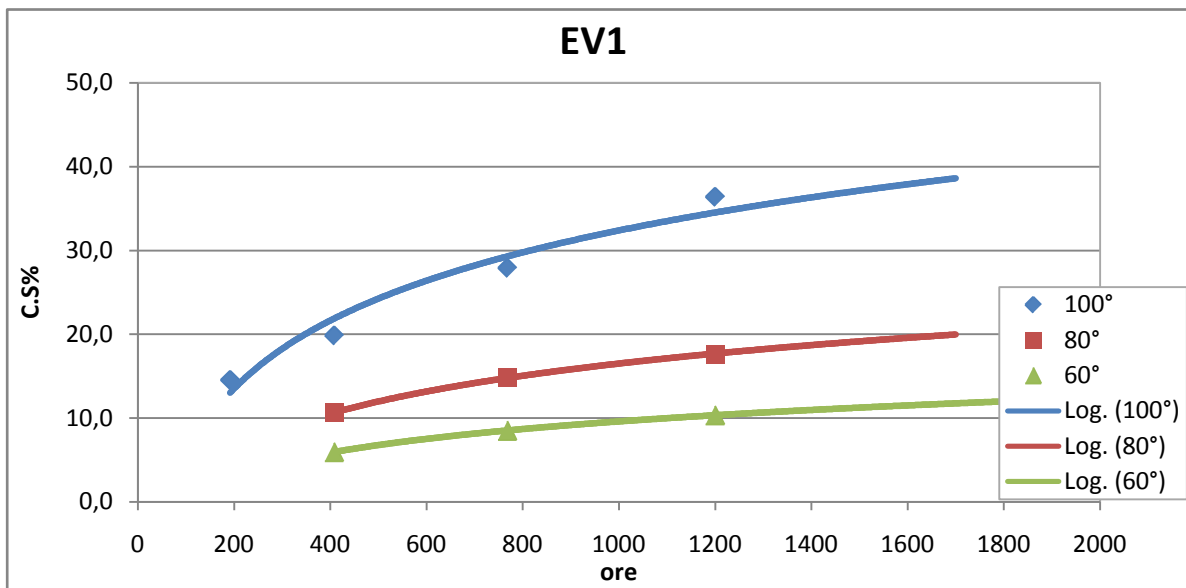


Figura 4.3: andamento del compression set in funzione del tempo per l'EV1

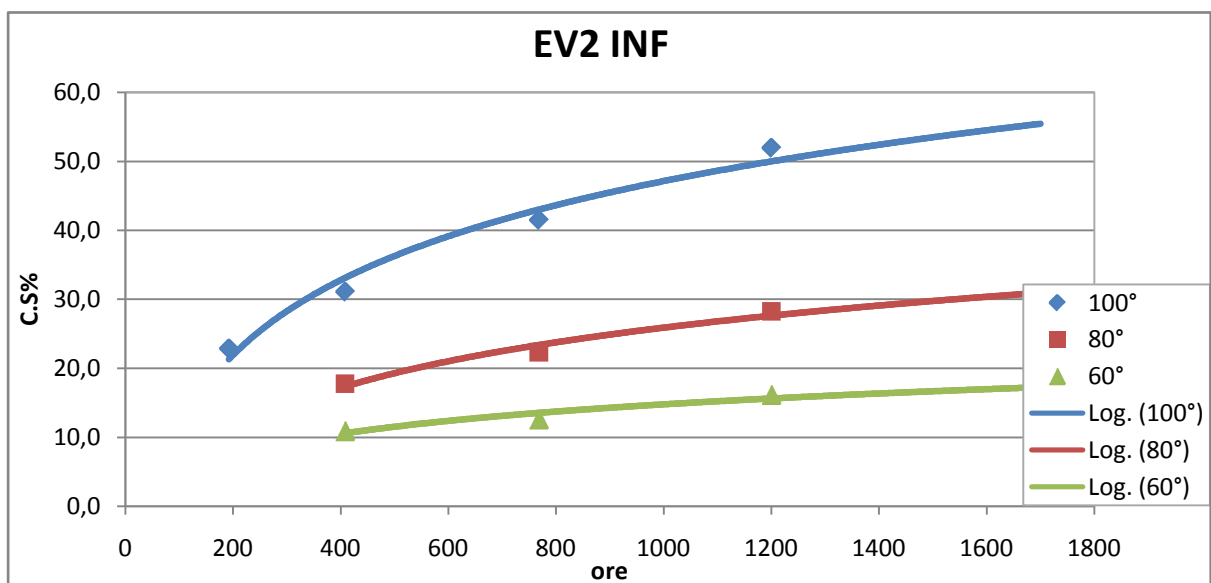


Figura 4.4: andamento del compression set in funzione del tempo per l'EV2 inferiore

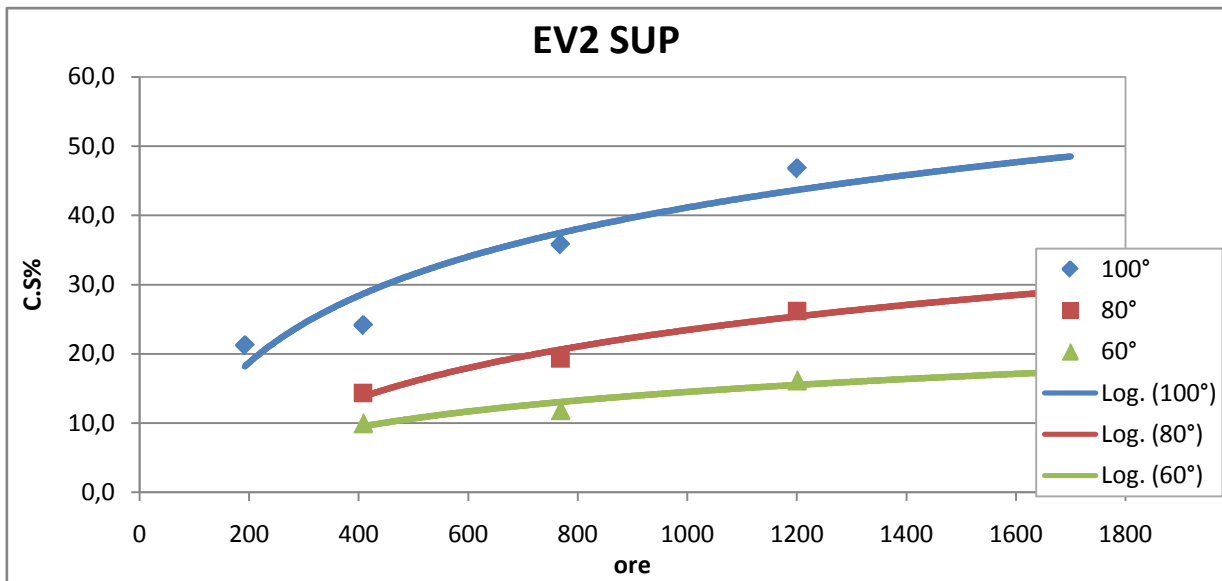


Figura 4.5: andamento del compression set in funzione del tempo per l'EV2 superiore

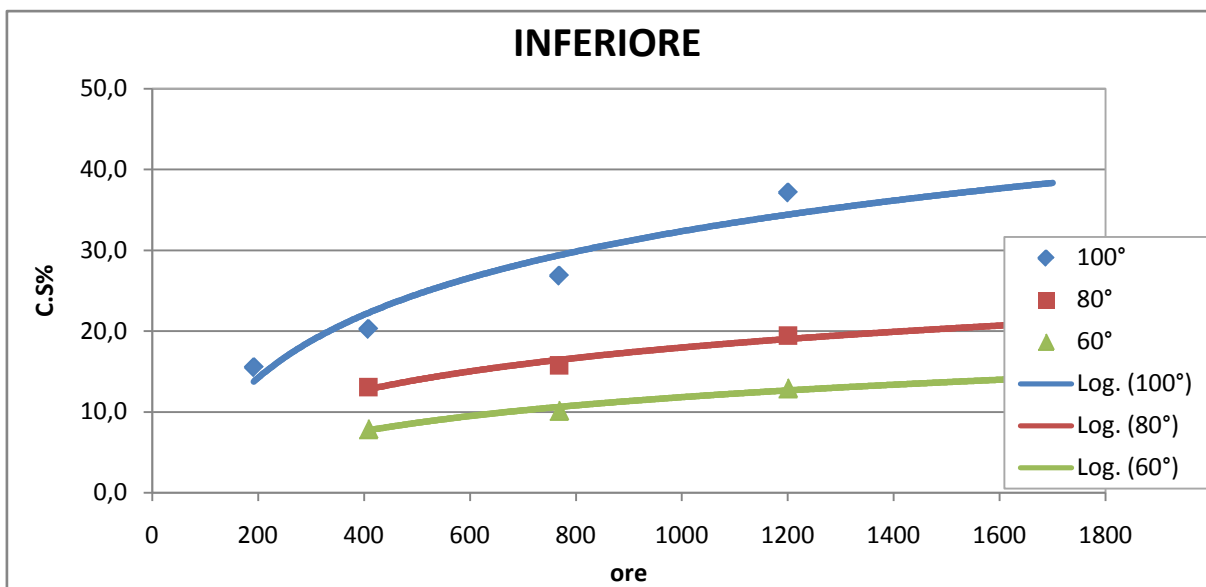


Figura 4.6: andamento del compression set in funzione del tempo per l'Inferiore

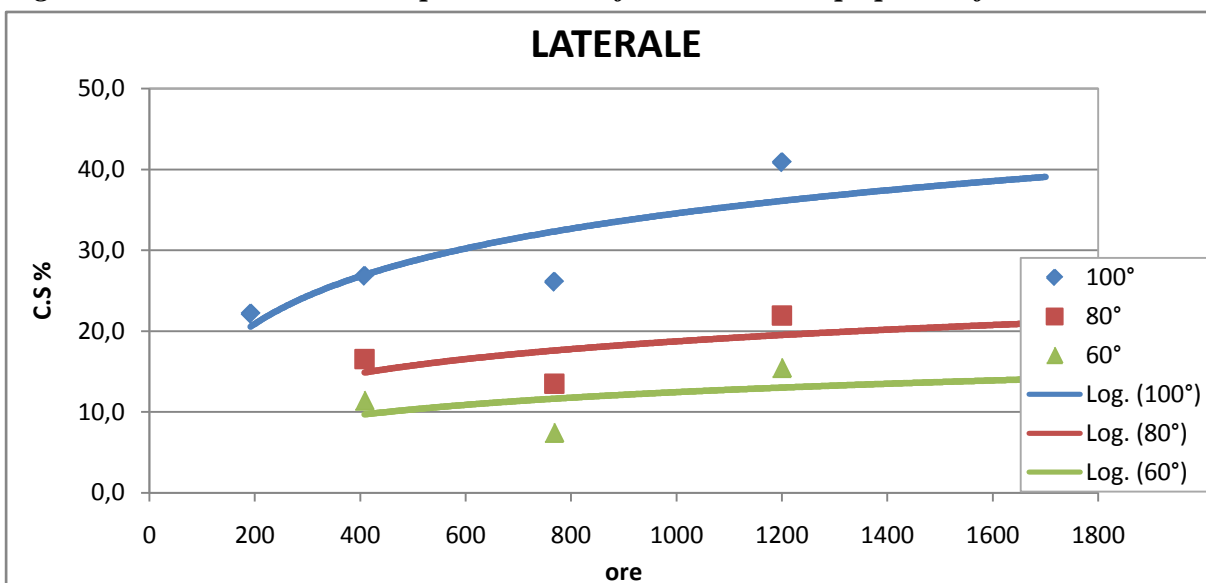


Figura 4.7: andamento del compression set in funzione del tempo per il Laterale

Dall'osservazione dei grafici si possono trarre le seguenti conclusioni:

- i punti sperimentali che presentano maggiore variabilità sono quelli delle curve a 100°C per il maggiore degrado subito;
- le curve del componente laterale non sono risultate completamente attendibili a causa dei valori insoliti di compression set ottenute a 768 ore: probabilmente ha influito la non perfetta chiusura delle valvole che ha causato difetti di deformazioni sui componenti; sarebbero da ripetere per questi motivi le esposizioni a 100, 80 e 60 °C per 768 ore
- anche in questo caso, come per l'NBR il componente che ha mostrato maggiore resistenza a degrado è stato l'inferiore, a conferma che un maggiore spessore dei componenti, e dei bordini di tenuta, influisce positivamente sulla resistenza all'invecchiamento.

3.3.1 Previsione della vita utile tramite modello di Arrhenius

Come nel capitolo precedente sono state utilizzate i dati di compression set in funzione del tempo per poter ricavare, attraverso l'applicazione del modello di Arrhenius, le relazioni tra tempo e temperatura per un compression set pari a 85%.

Pertanto le relazioni usate sono quelle descritte nel paragrafo 3.2.2 e nelle tabelle che seguono sono riportati i valori del tempo, per ciascuna temperatura, in corrispondenza dei quali si raggiunge il valore limite di compression set:

EV1			CS	
			85	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	Time	ln(time)
100	373,15	0,0027	88779	11,39
80	353,15	0,0028	32002685	17,28
60	333,15	0,0030	109066594223	25,42

Tabella 4.8: regressione logaritmica EV1

EV2 INF			CS	
			85	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	time	ln(time)
100	373,15	0,0027	11232	9,33
80	353,15	0,0028	492172	13,11
60	333,15	0,0030	3017471652	21,83

Tabella 4.9: regressione logaritmica EV2 inf

EV2 SUP log			CS	
			85	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	Time	ln(time)
100	373,15	0,0027	23341	10,06
80	353,15	0,0028	308650	12,64
60	333,15	0,0030	317620766	19,58

Tabella 4.10: regressione logaritmica EV2 sup

INFERIORE			CS	
			85	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	time	ln(time)
100	373,15	0,0027	105810	11,57
80	353,15	0,0028	105921051	18,48
60	333,15	0,0030	8282358394	22,84

Tabella 4.11: regressione logaritmica Inferiore

LATERALE			CS	
			85	
T [°C]	X1 [K]	X [1/K]	Time	ln(time)
100	373,15	0,0027	379666	12,85
80	353,15	0,0028	4540653183	22,24
60	333,15	0,0030	18307349806219	30,54

Tabella 4.12: regressione logaritmica Laterale

Successivamente utilizzando il metodo dei minimi quadrati si sono ricavate le costanti c e d dell'equazione di Arrhenius per ogni componente, si è potuto così ricavare per ciascuno le seguenti equazioni che legano il logaritmo del tempo alla temperatura:

- EV1: $\ln(t) = 43661,58 \left(\frac{1}{T}\right) - 105,87$
- EV2 inf: $\ln(t) = 39100 \left(\frac{1}{T}\right) - 96,2$
- EV2 sup: $\ln(t) = 29805,61 \left(\frac{1}{T}\right) - 70,49$
- INFERIORE: $\ln(t) = 34832,66 \left(\frac{1}{T}\right) - 81,22$
- LATERALE: $\ln(t) = 54859,8 \left(\frac{1}{T}\right) - 133,8$

Infine, per estrapolazione delle equazioni sopra ricavate, è stato possibile ricavare gli andamenti del tempo con la temperatura per ciascun tipo di componente, come illustrato e riassunto in figura 4.13, che permette di prevedere la vita utile di ciascun componente fissata una temperatura di utilizzo.

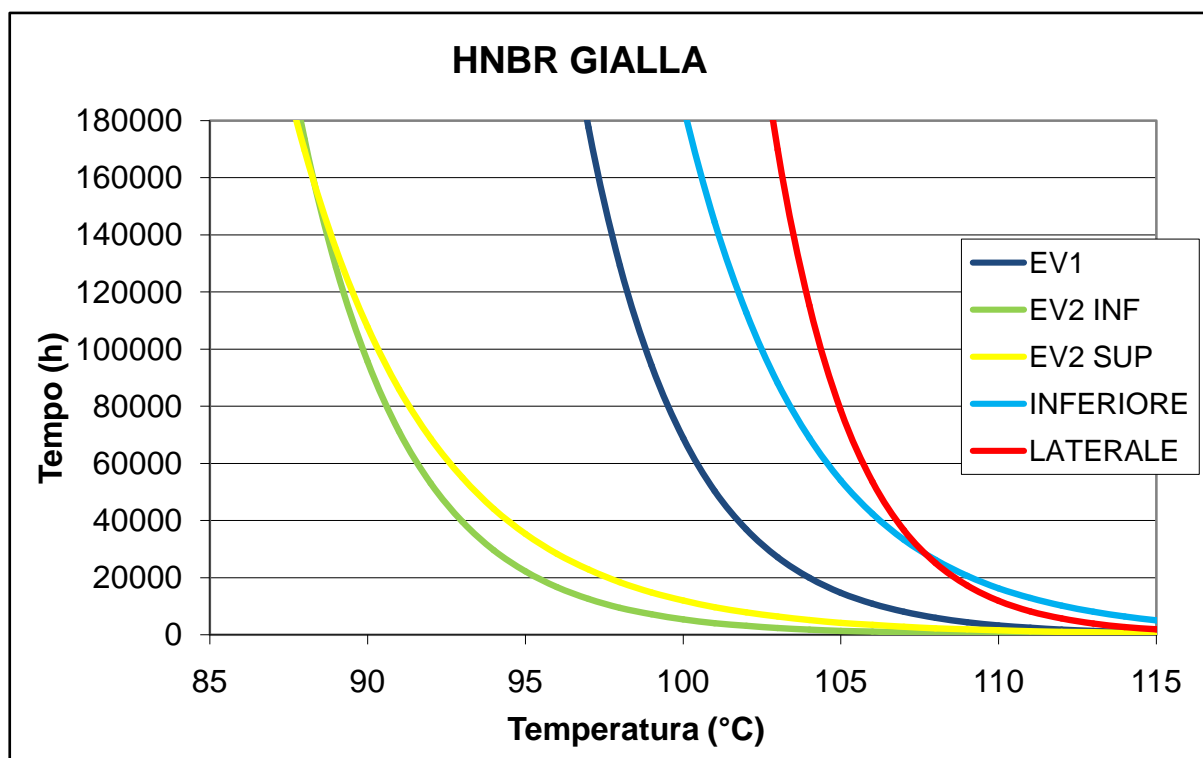


Figura 4.13: Curve di Arrhenius per i componenti EV1, EV2 superiore ed inferiore, Inferiore e Laterale in HNBR gialla

Le osservazioni possibili in questo caso sono:

- come per i componenti in NBR la guarnizione inferiore è quella ad aver mostrato maggiore resistenza ad invecchiamento, essendo superato solo dal componente laterale per temperature inferiori a 107°C (temperatura alla quale si intersecano le due curve); ma abbiamo già precisato nel paragrafo precedente come i dati ricavati per il laterale non siano affidabili;
- per temperature superiori ai 115°C le curve mostrano lo stesso andamento implicando perciò che le guarnizioni sono soggette allo stesso degrado;
- le curve dell'EV2 superiore e dell'EV2 inferiore si intersecano in corrispondenza di un valore di temperatura pari a 88°C: questo vuol dire che l'EV2 inferiore mostra minore resistenza ad invecchiamento per temperature superiori agli 88°C, mentre per temperature inferiori è l'EV2 superiore a fornire migliori prestazioni.
- come ci si poteva aspettare l'HNBR mostra per tutti i suoi componenti un degrado molto inferiore rispetto all'NBR; la causa è ovviamente da ricercarsi nelle maggiori prestazioni dell'HNBR alle alte temperature e ai fenomeni termo-ossidativi.

4.4 Confronto con HNBR nera

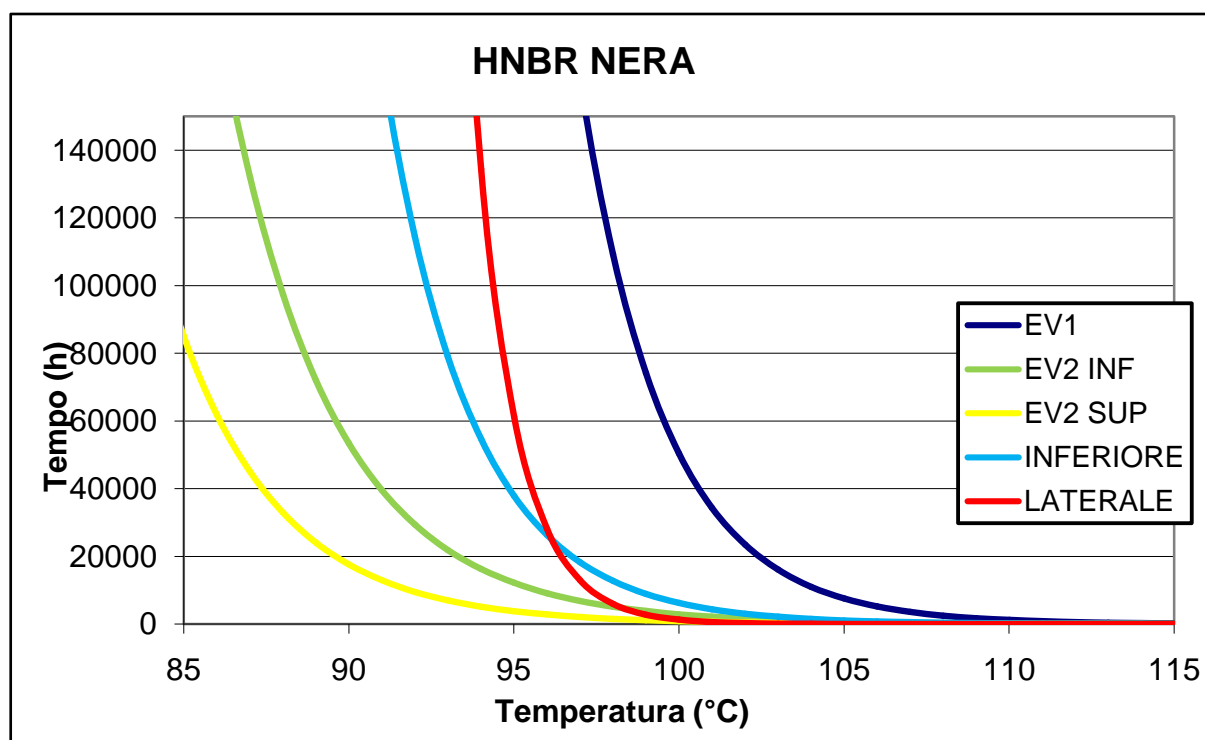


Figura 4.14: Curve di Arrhenius per i componenti EV1, EV2 superiore ed inferiore, Inferiore e Laterale in HNBR nera

Nel grafico di Figura 4.14 sono stati riportati gli andamenti del tempo in funzione della temperatura dei cinque stessi componenti oggetto del mio studio ma in HNBR nera; il confronto è interessante poiché a parità di condizioni di prova e di metodi per l'analisi dei dati si sono potute confrontare le prestazioni di componenti dello stesso materiale ma con diverso compounding.

Le osservazioni che si possono condurre sono le seguenti:

- tutte le curve relative all'HNBR nera risultano traslate verso sinistra lungo l'asse delle ascisse rispetto a quelle di Figura 4.13, perciò l'HNBR gialla risulta più resistente all'invecchiamento della nera;
- come riscontrato per i componenti gialli, l'EV2 superiore e inferiore sono stati i componenti meno performanti ed EV1, Inferiore e Laterale i più resistenti

CONCLUSIONI

A conclusione del lavoro svolto si vuole qui riassumere brevemente quali sono state le finalità e le conclusioni delle due attività che ho seguito durante il mio periodo di permanenza presso la SIT.

Filo conduttore di tutto il lavoro è stato la caratterizzazione e la previsione della vita utile in funzione della temperatura di guarnizioni e membrane in gomma NBR e HNBR: partendo da misure di compression set ottenute da prove in valvola si è utilizzato il modello di Arrhenius per trovare un modello matematico che legasse, per un fissato valore limite di compression set, temperatura e tempo, ovvero temperatura di utilizzo e vita utile.

Primi componenti oggetto del mio studio sono state le guarnizioni in NBR: per esse è stata impostata una vasta campagna sperimentale con il fine di ottenere una correlazione tra le temperature di utilizzo e i tempi entro i quali si sarebbe assicurato pieno mantenimento delle proprietà di ciascuna guarnizione.

I risultati hanno portato a concludere che alle temperature di utilizzo dell'NBR, ovvero tra i 50 e 60°C, il componente che ha mostrato maggiore resistenza all'invecchiamento è stato l'Inferiore grazie al maggiore spessore dei suoi bordini di tenuta, ed in ordine decrescente di prestazioni si sono trovati l'EV2 superiore, il Laterale, l'EV1, ed infine l'EV2 inferiore; proprio quest'ultimo componente ha mostrato valori di compression set e quindi di tempi di vita utile molto bassi, dovuti per la maggior parte alle minori dimensioni degli spessori rispetto agli altri componenti. Per questo sarebbe auspicabile l'impostazione di una campagna sperimentale che indaghi sull'effetto dello spessore dei bordini di tenuta sulla resistenza all'invecchiamento dei componenti stessi.

Infine il confronto dei dati ottenuti con quelli risalenti al 2007 ha portato a constatare l'uguaglianza delle prestazioni dei due set di componenti: tutti i componenti in gomma oggetto del mio studio provengono da fornitore esterno e perciò non ci è dato sapere l'esatto ciclo di produzione dei componenti; tuttavia con questo risultato si può concludere che se anche negli anni fossero cambiati alcuni parametri di processo essi non hanno avuto influenza significative sulla resistenza all'invecchiamento dei prodotti.

La seconda campagna sperimentale ha riguardato lo studio e la caratterizzazione dello stesso set di componenti del lavoro precedente ma in HNBR.

Passando attraverso prove di compression set si sono ottenute per ciascun componente le curve di Arrhenius, grazie alle quali si è potuto constatare una netta differenza di prestazioni rispetto all’NBR: come ci si aspettava infatti tutti i componenti in HNBR hanno mostrato migliore resistenza all’invecchiamento.

Il confronto di questi risultati con quelli ottenuti in passato per gli stessi componenti in HNBR nera ha mostrato migliori proprietà di resistenza all’invecchiamento dell’HNBR gialla; il risultato è molto significativo poiché, anche non conoscendo l’esatta composizione della miscela gialla, si sono potute dimostrare le sue migliori prestazioni andando contro lo scetticismo verso gli elementi di tenuta “non neri”.

Resterebbe quindi da portare avanti una caratterizzazione ancora più completa dei componenti in HNBR gialla, per quantificare ad esempio l’influenza delle geometrie dei bordini o degli spessori dei componenti sulla resistenza all’invecchiamento.

I risultati ottenuti possono essere considerati interessanti, soddisfacenti ed utili dal punto di vista ingegneristico per i successivi sviluppi futuri dei componenti studiati.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Materiale di proprietà di Sit La Precisa
- 2) Dott.ssa Giovanna Brusatin, Materiale didattico de corso “Scienza e tecnologia dei materiali polimerici”
- 3) Alan N. Gent, *Engineering with Rubber*, Hanser (2001)
- 4) Roger Brown, *Physical testing on Rubber*, Springer (2006)
- 5) P.R. Morrel, M. Patel, A.R. Skinner, *Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings*, Elsevier (2002)
- 6) Roger Brown, *Physical testing on rubber*, Springer (2006)
- 7) A. Ciesielski, *An introduction to rubber technology*, Rapra Technology Limited (2009)
- 8) R.C. Klingender, *Handbook of specialty elastomer*, CRC Press (2008)
- 9) R.N. Datta, *Rubber curing systems*, Rapra Review Reports (2002)
- 10) www.substech.com
- 11) www.iisrp.com
- 12) www.stockwell.com
- 13) www.ides.com