



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

*CORSO DI LAUREA IN
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI*

Tesi di Laurea Triennale

**STUDIO DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE E DI
CORROSIONE DI LEGHE METALLICHE IN GIUNTI
SALDATI**

Relatore: Ch. mo Prof. Alessandro Martucci

Correlatore: Dott. Luciano Caldera

Laureando: Margherita Basso

Anno Accademico 2011 / 2012

Riassunto

Il seguente elaborato vuole essere un approfondimento ed un'applicazione di alcuni argomenti studiati e trattati durante il tirocinio effettuato. In particolar modo si vuole sottolineare come in alcune aziende si applichi un procedimento sviluppato negli anni a partire dalla conoscenza delle proprietà dei materiali, al fine di garantire un'ideale qualità.

Un secondo obiettivo riguarda l'analisi e l'interpretazione approfondita di dati che apparentemente costituiscono una semplice indicazione sulle prestazioni dei materiali, che tuttavia possono rappresentare, se opportunamente trattati, una buona valutazione preventiva di futuri risultati.

Indice

INTRODUZIONE.....	1
CAPITOLO 1 – Qualifica di un procedimento di saldatura secondo UNI EN ISO 15614-1:2008.....	3
1.1 – Generalità e definizioni.....	3
1.2 – Norme di riferimento.....	4
1.3 – La norma UNI EN ISO 15614-1:2008 in breve.....	5
1.4 – Caratteristiche della commessa.....	5
1.5 – Tipologie di saldatura coinvolte.....	6
1.6 – Prove effettuate.....	6
1.6.1 Prova di trazione.....	7
1.6.2 Prova di piega.....	9
1.6.3 Prova di resilienza.....	11
1.6.4 Prova di durezza.....	12
1.6.5 Esame macrografico.....	13
1.7 – Conclusioni.....	13
CAPITOLO 2 – Analisi statistica su prove di corrosione di leghe metalliche.....	15
2.1 – Descrizione dei dati.....	15
2.2 – Metodologie standard di prova.....	16
2.3 – Confronto della resistenza a corrosione con prova Huey.....	3
2.4 – One-way ANOVA per il confronto della velocità di corrosione del materiale ASTM A494 CU5MCuC.....	3
2.5 – Analisi della velocità di corrosione ed effetto dei componenti.....	3
2.6 – Confronto della velocità di corrosione per diversi materiali.....	3

2.7 – Rette di regressione semplice per l'individuazione di una relazione tra superficie del campione e perdita in peso.....	27
2.8 – Conclusioni.....	30
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	33
RINGRAZIAMENTI.....	35
CERTIFICATI.....	37

Introduzione

Questa trattazione riguarda il tirocinio svolto presso lo Studio Tecnico Cuzzolin srl tra il marzo ed il maggio 2012. Esso è formalmente laboratorio prove dal 1994 ed accreditato dal 2000 secondo la norma ISO / IEC 17025 da Accredia (ex Sinal). L'accreditamento di un laboratorio è fondamentale per garantire al cliente la qualità relativa al modo di operare degli addetti ed all'idoneità dei macchinari utilizzati, in quanto devono necessariamente rispettare le procedure e le caratteristiche descritte nella norma di riferimento di ogni singola prova. Pertanto l'accreditamento risulta un riconoscimento formale da parte di un ente dedicato che vigila sui requisiti necessari al laboratorio, al fine di fornire indicazioni, risultati e valori attendibili al committente e garantendone qualità e conformità di ambiente, personale, campioni di taratura e strumenti utilizzati.

Questa tesi è composta di due capitoli: un primo capitolo riguarda il procedimento di saldatura, analizzato dal punto di vista della sua qualifica mediante l'esposizione delle prove effettuate in laboratorio relative ad una commessa.

Nel campo dei materiali metallici il procedimento di saldatura fornisce notevoli spunti per lo studio dei fenomeni fisici, chimici e meccanici che apportano diverse caratteristiche al materiale base. Al fine di garantire l'idoneità del materiale saldato, della tipologia di saldatura e dell'abilità del saldatore viene effettuata una serie di test che verificano le prestazioni del giunto saldato, in modo da poterlo poi riprodurre in fase di effettiva realizzazione del prodotto finito. Risulta infatti necessario sottolineare che nella progettazione di costruzioni metalliche è fondamentale che venga rispettato l'obiettivo principale del procedimento di saldatura, ossia garantire la continuità del materiale mantenendone pressoché inalterate le prestazioni rilevanti nel prodotto finito. Pertanto il giunto deve sopportare le sollecitazioni che subirà in condizioni operative, almeno in pari proporzione rispetto al materiale base saldato, o piuttosto migliorandone le caratteristiche.

Il secondo capitolo tratta invece la corrosione dei materiali attraverso una statistica che si pone l'obiettivo di individuare una relazione tra i materiali sottoposti a prova di corrosione ed il metodo applicato.

La corrosione è infatti uno dei fenomeni principalmente responsabili della perdita di materiale metallico e quindi comporta notevoli costi di sostituzione di componenti e talvolta intere strutture per non comprometterne l'utilizzo. Una maggiore resistenza alla corrosione permetterà infatti una durata ed un'efficienza migliore degli oggetti metallici, permettendo quindi di preservare aspetti legati anche alla sicurezza ed ai risvolti economici.

Pertanto risulta utile confrontare le prestazioni riguardo la resistenza a corrosione di diverse tipologie di materiale, al fine di decretare quali tra tutti quelli sottoposti a prova di corrosione risulta migliore.

Capitolo 1

Qualifica di un procedimento di saldatura secondo UNI EN ISO 15164-1:2008

Per garantire la qualità delle saldature effettuate è necessario sottoporre un saggio di esse a prove opportunamente studiate al fine di poter comprendere una vasta gamma di proprietà che il giunto saldato deve garantire in particolar modo in vista delle sue condizioni di esercizio. In questo capitolo verrà presa in considerazione una commessa in entrata che richiede di qualificare un giunto saldato in posizione PA (piano).

1.1 - Generalità e definizioni

Con il termine saldatura si indica generalmente un collegamento permanente di parti solide che realizza la continuità del materiale, permettendo di ottenere strutture monolitiche che possono assumere caratteristiche vantaggiose, a differenza di altre tipologie di giunzione. Tale caratteristica di continuità è di notevole importanza nel caso sia richiesta una resistenza meccanica uniforme od una resistenza uniforme alle aggressioni esterne. Il collegamento tra i pezzi da unire si effettua mediante l'utilizzo di un apposito materiale, detto materiale d'apporto, che viene distribuito una volta fuso tra i lembi da giuntare, costituiti invece da materiale base. Se il materiale d'apporto è uguale al materiale base la saldatura si dice autogena, altrimenti si definisce eterogena. Nel caso in cui i due lembi da saldare siano dello stesso materiale base risulterebbe inutile e quantomeno costoso utilizzare un materiale d'apporto diverso, pertanto in questo caso viene scelta una saldatura autogena. Conseguenza delle alte temperature utilizzate risulta genericamente anche una parziale fusione del materiale base: le due tipologie di materiale daranno così origine al cosiddetto bagno di saldatura, in cui le rispettive composizioni si misceleranno in una unica.

Per ottenere la fusione dei materiali utilizzati è necessaria una grande quantità di calore da somministrare al giunto mediante una sorgente termica concentrata e sufficientemente potente: tra le sorgenti più usate vi sono la fiamma ossiacetilenica e l'arco elettrico. Proprio

attraverso queste diverse tipologie di sorgenti si classificheranno i procedimenti di saldatura che prevedono anche l'utilizzo di strumentazioni e macchinari differenti. Nella commessa analizzata verranno spiegate solo le tipologie di saldatura coinvolte.

I fattori che effettivamente contribuiscono all'introduzione dei difetti nel giunto saldato sono principalmente i parametri elettrici e relativi all'abilità del saldatore che esegue la giunzione.

In un giunto saldato si distinguono principalmente tre zone:

- Il materiale base, costituito dalle due parti solide che devono essere giuntate; esse possono essere costituite da diversi materiali ed ugualmente saldate tra loro. Generalmente in ciascuna di queste due parti il materiale è puro, ossia la composizione è costante.
- La zona termicamente alterata, compresa tra la zona fusa ed il materiale base, in cui a causa del raggiungimento di elevate temperature una volta raffreddato si osserva un'alterazione rispetto al materiale base adiacente.
- La zona fusa, costituita dal materiale d'apporto che costituisce l'effettiva saldatura del giunto ed è la zona in cui possono essere concentrati maggiormente i difetti derivanti da diversi errori di saldatura talvolta visibili anche ad un occhio inesperto.

1.2 - Norme di riferimento

Per verificare la correttezza dei parametri suddetti e quindi al fine di garantire un'adeguata qualità del giunto vi sono apposite norme da seguire che elencano quali sono le prove necessarie a cui sottoporre il manufatto per qualificarne il procedimento. In base ai requisiti progettuali del giunto ed alle sue condizioni di esercizio, possiamo esaminare i tre gruppi di norme più usate: EN, AWS ed ASME.

Le norme EN sono normative europee che prevedono la sottoposizione alle medesime prove di tutti i giunti saldati in base alla tipologia di saldatura eseguita ed al progetto di cui ne fa parte; a monte è necessario che il saldatore abbia il brevetto adatto per eseguire un certo procedimento.

Le norme AWS ed ASME sono normative americane (valide al di fuori dell'unione europea) che si differenziano dalle prime soprattutto per il loro diverso approccio, ossia classificando ciascun procedimento in base a livelli di sicurezza ed in tal modo sottoponendo il giunto a prove più severe nel caso di applicazioni che devono garantire un'eccellente resistenza in

esercizio. In particolare le normative ASME riguardano i recipienti a pressione e le AWS riguardano le applicazioni strutturali.

Nella commessa analizzata verranno utilizzati i riferimenti alla norma UNI EN ISO 15614-1:2008 come richiesto dal cliente.

1.3 - La norma UNI EN ISO 15614-1:2008 in breve

La norma in questione tratta le procedure di qualifica di saldatura ad arco e gas degli acciai e saldatura ad arco del nichel e delle leghe di nichel. La normativa utilizzata come standard nella qualifica di questa commessa diversifica le prove da effettuare in base alla tipologia di giunto analizzato: essa comprende infatti giunti testa-testa piani, testa-testa tra tubi, giunti a T e branch. Ciascuna di queste tipologie di giunto ha una diversa serie di test che devono essere effettuati.

Una volta arrivato al laboratorio di prova il giunto, vengono effettuati i trattamenti termici post-saldatura se richiesti dal cliente. Successivamente i primi test a cui viene sottoposto il giunto sono le prove non distruttive, al termine delle quali vengono individuate le posizioni dei diversi saggi da prelevare per ciascuna delle prove distruttive seguenti. I test distruttivi previsti da questa normativa sono costituiti dalle principali prove meccaniche, quali resilienza, durezza, trazione e piega. Per ciascuna di queste prove è anche specificato il verso lungo cui devono essere svolte, per esempio longitudinali rispetto alla saldatura o trasversali, piuttosto che diritto o rovescio.

Sono previsti determinati livelli di accettabilità per i risultati delle prove; nel caso alcune di queste non rientrino negli intervalli accettabili, sono indicati nella norma criteri appositi di *re-testing* per ogni singola prova.

1.4 - Caratteristiche della commessa

Il giunto saldato che deve essere sottoposto a qualifica del procedimento di saldatura secondo la norma sopraccitata è identificato dalla WPS A93/12. La WPS (*working procedure specification*) è un documento scritto che descrive la procedura di saldatura che deve essere utilizzata per replicare il giunto in maniera identica: essa specifica tutte le variabili necessarie per la saldatura, quali il gas utilizzato, il materiale base, la velocità di saldatura, il diametro del filo che costituisce il materiale d'apporto, l'ordine in cui devono essere effettuate le

“passate” e la tipologia di saldatura di ognuna di esse. Pertanto la WPS deve contenere informazioni sufficienti affinché una persona competente possa applicarle per ottenere una saldatura di qualità sufficiente.

Nella WPS A93/12 è specificato che le tipologie di saldatura coinvolte sono MIG (135) e quella ad elettrodo rivestito (111) con l’aggiunta di un trattamento termico post-saldatura finale di 90 minuti a $620^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ con un gradiente di salita e discesa di $210^{\circ}\text{C}/\text{h}$ massimo. Questo trattamento è stato effettuato in laboratorio prima di tutti i test distruttivi e non distruttivi su richiesta del cliente. Il materiale base dichiarato è P355 NH EN 10028-3 per entrambi i lembi saldati. Sono inoltre specificate le dimensioni relative allo spessore del giunto pari ad 80 mm, 3 mm di spalla, 4 mm di luce ed un angolo del cianfrino compreso tra 55° e 75° .

1.5 - Tipologie di saldatura coinvolte

Le tecniche di saldatura coinvolte nella produzione del giunto considerato vengono spiegate brevemente qui di seguito:

- Il procedimento MIG (*metal inert gas*) è un procedimento a filo continuo in cui si assicura la protezione del bagno di saldatura tramite l’uso di un gas inerte di copertura che fluisce dalla torcia sul pezzo da saldare per evitare il contatto del bagno con l’atmosfera. Questo procedimento garantisce un’alta produttività grazie al filo continuo e consente di operare senza scorie grazie al gas di protezione. I gas più utilizzati sono generalmente Ar ed He, anche se essendo il primo più pesante del secondo assicura una protezione maggiore ristagnando sul bagno di fusione.
- La saldatura ad arco con elettrodo ricoperto sfrutta il calore generato dalla conduzione ad arco elettrico (un corto circuito) tra il pezzo da saldare e l’elettrodo rivestito fusibile. Generalmente anche in questo caso si usa una protezione gassosa per evitare l’ossidazione del bagno, che però deriva dal rivestimento esterno dell’elettrodo.

1.6 - Prove effettuate

Per il giunto saldato relativo alla commessa analizzata si sono dovute effettuare le seguenti prove:

1. Esame visivo: costituisce un test non distruttivo ed in tal caso è stato effettuato da un ente terzo
2. Esame agli ultrasuoni: è il secondo test non distruttivo e nel nostro caso è stato già effettuato dal cliente
3. Prova di trazione (*tensile test*)
4. Prova di piega (*bend test*)
5. Prova di resilienza (*impact test*)
6. Prova di durezza (*hardness test*)
7. Esame macrografico (*macroscopic examination*)

1.6.1 Prova di trazione

La prova di trazione per la qualifica di un giunto saldato è effettuata su un materiale non omogeneo, caratteristica da non trascurare, in quanto ciò che si vuole effettivamente osservare non sono particolari valori di allungamento, limite elastico o carico di snervamento, bensì si preferisce osservare dove avviene la rottura e se questa eguaglia almeno le prestazioni del materiale base. Stiamo infatti parlando di un provino con composizione chimica e caratteristiche meccaniche diverse nelle varie zone, e ciò rende privi di significato alcuni parametri che invece risultano molto importanti nel caso della tradizionale prova di trazione su materiale omogeneo. Pertanto l'unico parametro significativo che possiamo ricavare dalla prova di trazione trasversale su di un giunto saldato è il carico di rottura e la posizione di quest'ultima, se avviene nel materiale base, in ZTA o zona fusa.



Figura 1.1: set di provini sottoposti alla prova di trazione (dimensioni: lunghezza 300 mm, larghezza 35 mm, spessore 10 mm). Si noti che in questo caso tutte le rotture sono avvenute nella zona del materiale base.

Nel caso della commessa considerata, la normativa in questione impone di effettuare una prova di trazione trasversale alla saldatura su un set di due provini, indicando poi nel certificato in uscita il carico di rottura e la posizione di quest'ultima. All'arrivo del campione in laboratorio viene effettuato un primo controllo circa la corrispondenza delle caratteristiche descritte nella distinta rispetto a quelle reali del pezzo. Questo controllo serve a garantire che la qualifica del giunto saldato sia effettuata sul giunto desiderato.

I macchinari utilizzati per la prova vengono sempre indicati nel certificato destinato al cliente; essi sono tarati periodicamente, possono raggiungere diversi carichi massimi e possono avere diversi sistemi di ancoraggio del provino (a cuneo o a compressione laterale) e di meccanismo (termo meccanici o oleodinamici). La verticalità del provino è garantita grazie ad un gioco che permette alla parte superiore del macchinario di oscillare nel caso in cui il provino sia posizionato in modo non perfettamente verticale. Inoltre la velocità di applicazione del carico deve essere sufficientemente bassa da permettere un'adeguata distribuzione della deformazione nei diversi punti del provino.

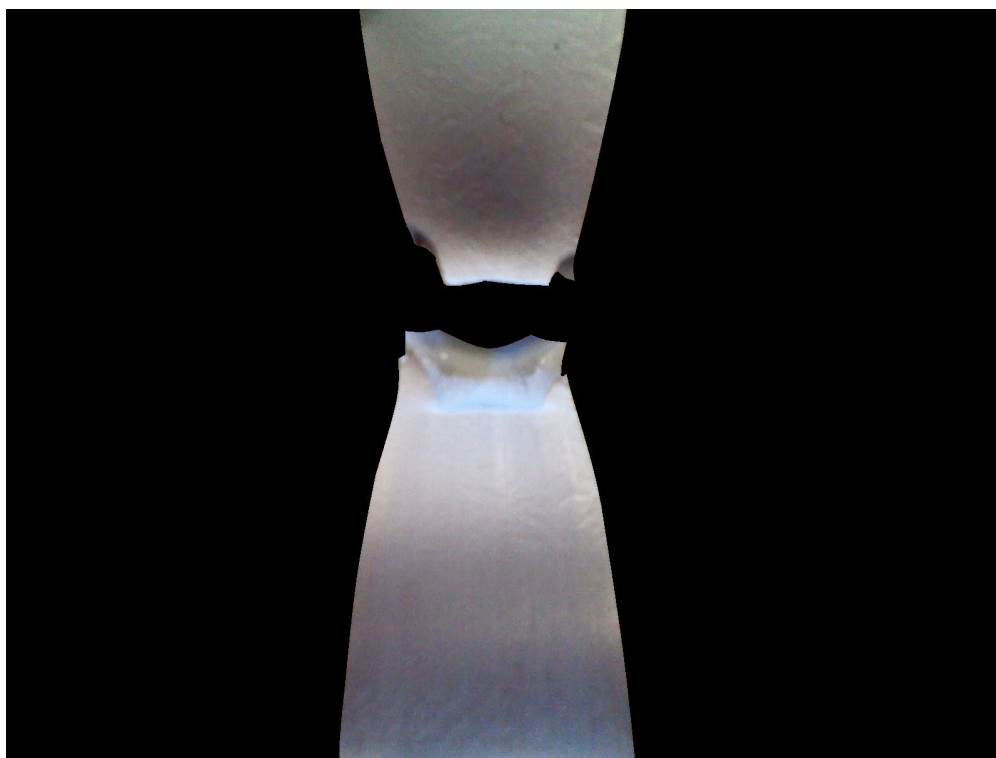


Figura 1.2: particolare della rottura nella prova di trazione di uno dei provini, si noti in particolare le evidenti caratteristiche tipiche di una rottura cono-coppa.

La rottura è solitamente duttile di tipo a cono-coppa, come si nota anche nel nostro caso dalla *figura 1.2*, ma in taluni casi essa può assumere diverse configurazioni dovute per esempio all'orientamento delle lamiere in saldatura, a materiali base diversi tra loro o ad imperfezioni di saldatura dovute a diversi fattori.

Risulta comunque fondamentale che il carico massimo di rottura ottenuto sia comunque superiore al più basso tra i carichi di rottura dei materiali base, in modo da garantire prestazioni superiori od uguali ad analoghe strutture monolitiche costituite da un solo materiale.

1.6.2 Prova di piega

La prova di piega è utile per qualificare il procedimento di saldatura perché evidenzia eventuali mancanze di duttilità nella zona fusa o in ZTA ed evidenzia eventuali discontinuità non facilmente rilevabili con i controlli non distruttivi. I provini vengono ricavati in modo da effettuare la piega al dritto di saldatura, al rovescio o lateralmente ad essa, come in *figura 1.3*. I saggi vengono sottoposti ad una lavorazione meccanica che si pone l'obiettivo di smussare gli spigoli laterali in modo da evitare la concentrazione degli sforzi in essi.

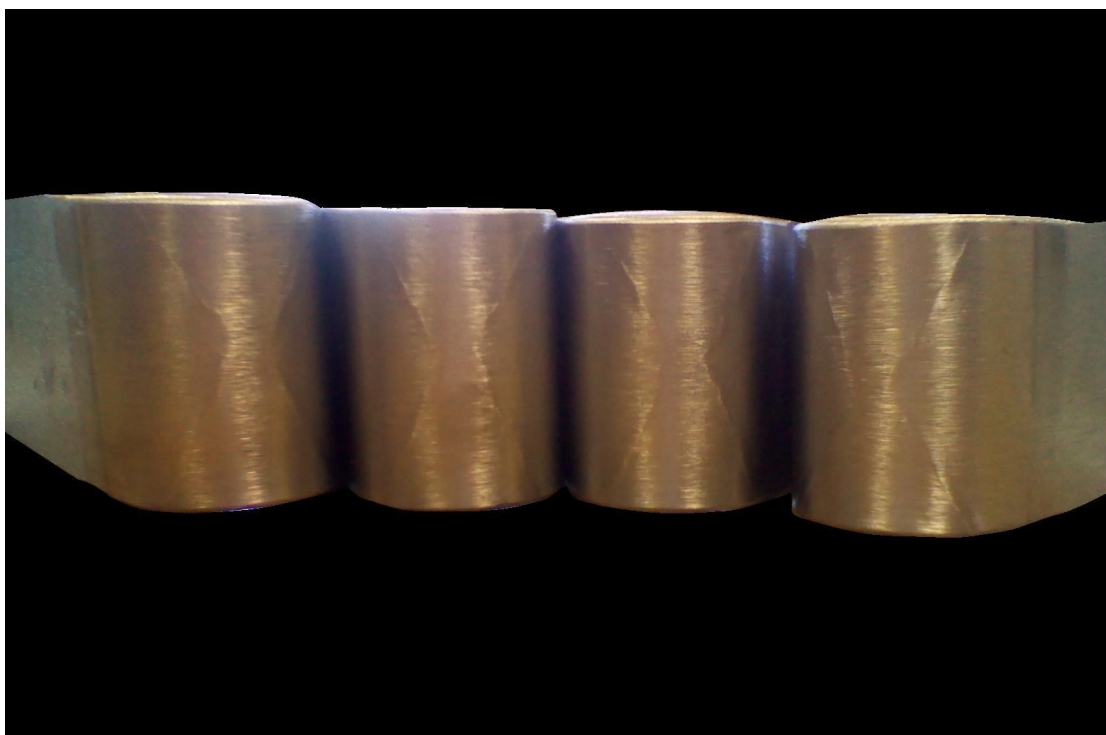


Figura 1.3: set di provini sottoposti alla prova di piega laterale (dimensioni: lunghezza 100 mm, larghezza 80 mm, spessore 20 mm). Si nota che evidentemente nessuno di questi ha imperfezioni visibili lontane dal bordo laterale.

Il diametro del mandrino utilizzato per la piega e la distanza tra i rulli sono tabulati nella norma o calcolabili tramite equazioni trascritte nella norma stessa, a partire dai valori di spessore del provino e di minimo allungamento percentuale tabulato per il materiale. L'angolo di piega raggiunto deve essere di 180° per tutte le tipologie di pieghe (dritto, rovescio o laterale).

Durante la prova si controlla che effettivamente il saggio raggiunga l'angolo desiderato, e nel caso di rottura si misura l'angolo di piega a cui essa è avvenuta. Al termine si osserva se sono presenti indicazioni di difettologie e se ne nota accuratamente la zona di provenienza: nel caso in cui queste provengano dagli spigoli, non si ritengono valide, altrimenti si osservano le dimensioni e la tipologia di indicazioni insorte (tondeggianti, lineari, ecc.). La normativa in questione prescrive infatti che vengano sottoposti alla piega quattro provini che al termine non devono avere imperfezioni visibili di dimensioni maggiori di 3 mm che non siano sul bordo laterale, come nel caso da noi considerato in *figura 1.4*.



Figura 1.4: particolare di un saggio piegato in cui si possono osservare le linee che dividono la zona di fusione dalla ZTA e quindi dal materiale base.

1.6.3 Prova di resilienza

La prova di resilienza serve a valutare la rottura del materiale nel caso di impatto impulsivo su due set di tre provini ciascuno ricavati rispettivamente dalla zona fusa e dalla zona termicamente alterata. Ciò è fondamentale a causa della grande variabilità che caratterizza questa prova.

I provini possono avere un intaglio a V o ad U, secondo le specifiche della norma, e quindi possono essere ricavati longitudinalmente o trasversalmente alla saldatura. Nel nostro caso, sono stati ricavati due set trasversali con intaglio a V in zona fusa ed altrettanti in zona termicamente alterata.

Per effettuare la prova bisogna innanzitutto portare il pezzo alla temperatura desiderata, compresa tra +20°C e -196°C, mediante l'immersione in un bagno di alcol etilico denaturato con ghiaccio secco od, in alternativa, in azoto liquido con etere di petrolio. La temperatura a cui viene eseguita la prova è funzione del materiale base, di quello d'apporto e delle condizioni di esercizio a cui il giunto sarà sottoposto. Al termine del bagno, il provino viene estratto e nei successivi cinque secondi deve essere effettuata la prova.

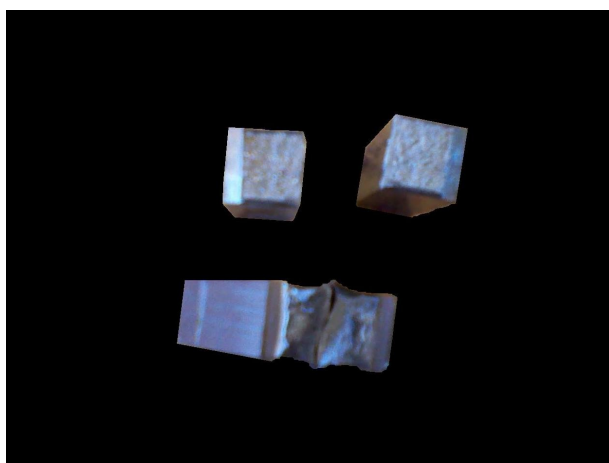


Figura 1.5: provini di resilienza (dimensioni: lunghezza 55 mm, spessore e larghezza 10 mm) con evidente deformazione della sezione.

La superficie di rottura evidenzia il comportamento tenace o fragile del materiale: nel caso in cui la deformazione della sezione resistente sia pronunciata e l'aspetto della frattura è prevalentemente fibroso ed opaco si tratta di materiali tenaci, altrimenti se la deformazione della sezione trasversale è trascurabile e la zona di rottura ha un aspetto lucente e cristallino si

hanno materiali fragili. Come si osserva dalla *figura 1.5* il materiale in questione è decisamente tenace.

1.6.4 Prova di durezza

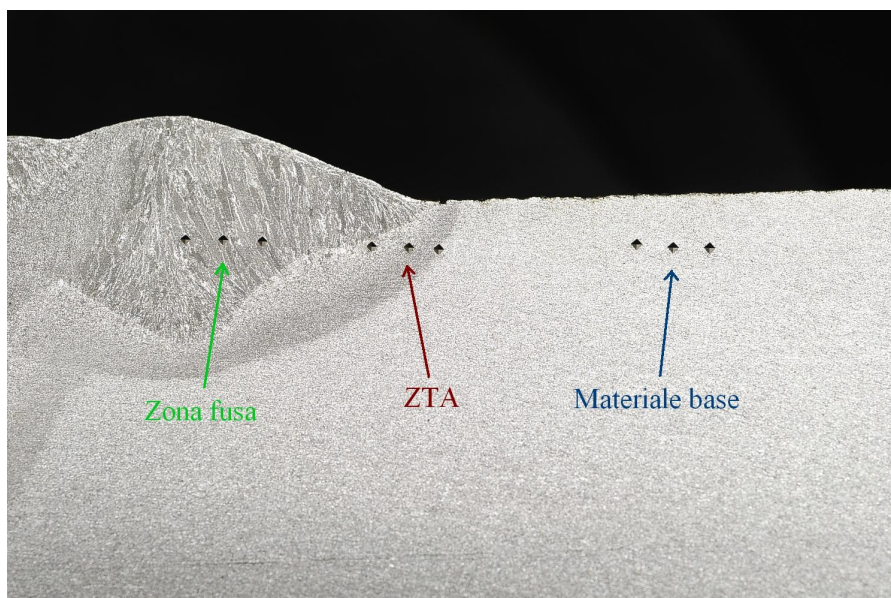


Figura 1.6: particolare relativo ad alcune impronte di durezza Vickers ben visibili sulle diverse zone della sezione trasversale del giunto saldato.

La prova di durezza viene richiesta per la maggior parte dei giunti saldati e si pone l'obiettivo di eseguire un'analisi puntuale osservando la differenza di valori nelle varie zone del giunto saldato. La prova di durezza più usata è la Vickers, con cui si può ottenere un'indicazione della durezza del materiale tramite la misura della forza applicata e delle diagonali dell'impronta.

Generalmente su un giunto saldato si effettua una serie di impronte su una sezione trasversale alla saldatura al fine di osservare le variazioni delle proprietà nelle zone esaminate. Come si osserva in *figura 1.6* sono state effettuate tre impronte per ogni zona di saldatura, indicate più in dettaglio nel certificato.

1.6.5 Esame macrografico

L'esame macrografico viene effettuato su un campione ricavato da una sezione trasversale alla saldatura, per evidenziare eventuali difetti interni o verificare la piena penetrazione della saldatura stessa. Una volta ricavato il provino, questo viene rifinito superficialmente tramite l'utilizzo di tele o paste abrasive di diversa granulometria, ma comunque minore di 600 gritt. Il saggio viene quindi sottoposto ad un attacco chimico per immersione o strofinamento con una soluzione opportunamente preparata, per esempio nel nostro caso è stato utilizzato il Nital 2%.

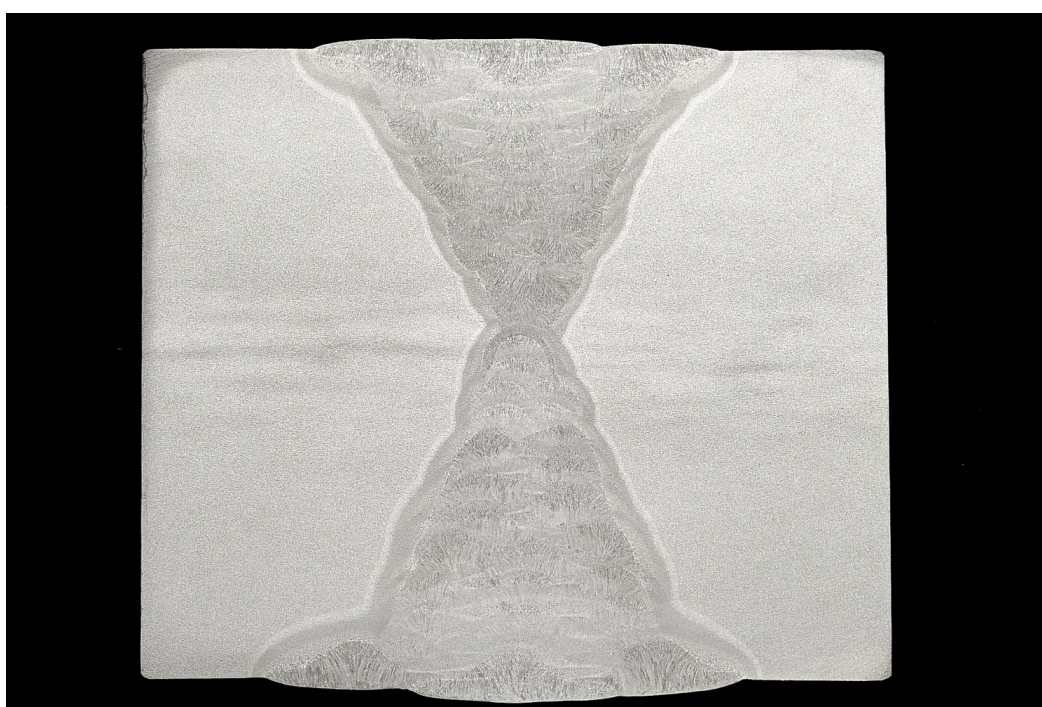


Figura 1.7: immagine relativa alla macrografia del giunto saldato.

Come si nota dalla *figura 1.7*, è interessante osservare che dall'esame macrografico si possono notare le singole "passate" della saldatura, con i dendriti formati nel raffreddamento e la zona termicamente alterata compresa tra materiale base e zona fusa.

1.7 - Conclusioni

In questo capitolo sono state descritte tutte le prove necessarie per qualificare un procedimento di saldatura. Tuttavia non è una trattazione esaustiva o comunque adatta a tutti i casi. In realtà la procedura si diversifica in ogni singolo caso in base a materiale base e materiale d'apporto usato.

Prima che il giunto saldato arrivi al laboratorio di prove per essere sottoposto ai test, è necessario innanzitutto che il saldatore sia abilitato con idoneo brevetto al tipo di saldatura che deve essere effettuata. Tale brevetto si può acquisire frequentando corsi appositamente svolti ed effettuando un esame finale che comprende parte teorica e parte pratica. Una volta che il brevetto è stato ottenuto, l'azienda che necessita della saldatura fa eseguire un giunto saldato che servirà come modello per i successivi, di cui si riporteranno le specifiche nella WPS, in modo che possa poi essere adeguatamente riprodotto. Una volta che anche il giunto saldato ha passato tutti i test della qualifica, il saldatore può replicarlo nell'effettiva costruzione del manufatto finale nei range di spessori indicati nella norma. Lo spessore del giunto da sottoporre a qualifica viene calcolato in base alle necessità di progetto, in modo da poter eseguire tutti gli spessori di saldatura del manufatto finale con un'idonea qualità.

Alcune qualifiche comprendono anche tipologie di saldatura considerate più semplici da eseguire, in base alla posizione di saldatura: risulta infatti più facile saldare un giunto in piano piuttosto che in posizione verticale od in posizione cosiddetta "sopra testa". Pertanto un saldatore in grado di eseguire bene l'ultima di queste saldature sarà certamente in grado di effettuare anche saldature piane.

Lo scopo finale di questo procedimento di qualifica è di garantire un'idonea resistenza del giunto nelle condizioni di esercizio, per evitare danni alla struttura di cui ne fa parte, come concentrazioni di sforzo che potrebbero provocare un cedimento nel caso in cui il giunto non sia privo di difetti.

Capitolo 2

Analisi statistica su prove di corrosione di leghe metalliche

La corrosione dei materiali è uno dei processi che provoca più danni materiali ed indirettamente anche economici. Con il tempo sono stati messi a punto materiali idonei appositamente studiati per evitare o quantomeno ridurre al minimo la perdita relativa al materiale ossidato. Anche attualmente le aziende sono le prime a richiedere di sottoporre i materiali da loro prodotti od utilizzati a prove atte a determinarne la resistenza alla corrosione.

Questo capitolo riguarda un'analisi statistica dei dati ottenuti sottoponendo a prova di corrosione diverse leghe metalliche allo scopo di valutarne la resistenza all'ossidazione, tramite la misurazione della perdita in peso su unità di superficie o la velocità di corrosione di campioni appositamente preparati.

2.1 – Descrizione dei dati

Le analisi sono state effettuate presso lo Studio Tecnico Cuzzolin srl tra il 2006 ed il 2012 ed i dati sono stati prelevati casualmente dai certificati archiviati. Non sempre tutti i dati inseriti sono stati riportati nel certificato. In particolar modo la perdita di peso per unità di superficie è stata riportata solo per la prova G48, mentre negli altri casi è stata calcolata solamente per avere una variabile unica per tutti i metodi che fornisce un'indicazione sulla resistenza a corrosione del materiale.

Il data set è disposto in modo da suddividere i dati secondo il metodo di prova applicato (ASTM G28, ASTM G48 o UNI EN ISO 3651-1-Huey) considerato come variabile categoriale nominale nella prima colonna. Nelle statistiche seguenti sono stati talvolta considerati i gruppi ottenuti in base al materiale dichiarato dal cliente (es. Inconel[®] 625, 1 4565, ecc.), anche quest'ultimo considerato variabile categoriale nominale in quanto

non è possibile individuare una relazione d'ordine tra i vari elementi. Nella tabella sul file Excel *Statgraphics_corrosion.xls* le altre colonne sono dedicate al tempo di esecuzione della prova, ossia per quanto il provino è stato tenuto nella soluzione di prova alla temperatura indicata nella colonna dedicata. Ricopre particolare importanza in tali prove la perdita in peso del provino: essa infatti costituisce un dato fondamentale per il calcolo della velocità di corrosione o della perdita in peso per unità di superficie.

2.2 – Metodologie standard di prova

Le prove di corrosione effettuate per i provini trattati sono descritte da apposite normative europee od americane che hanno in comune la misurazione della perdita in peso del campione utile per i motivi sopraccitati. Per ciascuna di queste prove il cliente invia al laboratorio di prova un campione del materiale di cui si desidera conoscere la resistenza a corrosione, da cui successivamente verrà ricavato un saggio di dimensioni consigliate dalla norma di riferimento. Il campione così ottenuto viene dapprima rifinito meccanicamente e chimicamente, quindi adeguatamente pulito e pesato, al fine di confrontarne successivamente la massa prima e dopo il test.

Le diverse tipologie di test hanno scopi, soluzioni di prova, apparecchiature e parametri differenti. Nelle righe seguenti sono sinteticamente descritte:

- **ASTM G28 – 97:** questa procedura standard, comunemente chiamata con il solo nome G28, è prevista dalle normative americane e si articola in due metodi, tra i quali solo il primo dei due (A) è trattato in questo elaborato. Questa procedura viene solitamente applicata per leghe ad alto contenuto di Nichel e Cromo, quale appunto l'Inconel® 625 (composta da minimo 58% di Ni e 20÷23% Cr), al fine di valutarne la resistenza alla corrosione intergranulare (che avviene preferenzialmente nei bordi di grano). Tale procedura prevede che il provino, di superficie raccomandata compresa tra 5 e 20 cm², venga immerso in una soluzione di acido solforico H₂SO₄ al 50% e solfato ferrico Fe₂(SO₄)₃ circa al 31% alla temperatura di ebollizione di circa 126°C per un tempo di 24 o 120 ore in funzione del materiale testato o della richiesta del cliente. L'apparato necessario per lo svolgimento del test è costituito da una beuta, un refrigerante a bolle a ricadere ed un apposito contenitore di vetro forato in modo da garantire il continuo flusso di soluzione su tutta la superficie del campione.

- **ASTM G48 – 99a:** come la precedente, anche questa procedura comprende più metodi, in tal caso quattro, ma quello trattato in questo elaborato è il metodo A. Tale test viene applicato solitamente agli acciai inossidabili per valutarne la resistenza al pitting (o vaiolatura), sottoponendo il provino di dimensioni raccomandate di circa 25 x 50 mm ad un'immersione per 24 ore o più (secondo richiesta del cliente che spesso, come si denota dalla tabella, richiede un tempo di 72 ore) in soluzione di cloruro ferrico FeCl_3 circa al 6% ad una temperatura costante compresa tra 20°C ed 80°C indicata dal richiedente la prova. L'apparato di prova richiesto è il medesimo della prova precedente o comunque tale da garantire il continuo flusso di soluzione sulla superficie del provino.
- **Huey - UNI EN ISO 3651-1:** si tratta di una procedura differente dalle precedenti, in quanto sono previsti più cicli di immersione del campione per ogni singola prova. Tale normativa europea infatti prevede che per valutare la resistenza a corrosione intergranulare di acciai inossidabili austenitici ed austeno-ferritici ne venga misurata la perdita di massa dopo ciascuno di cinque cicli successivi da 48 ore di immersione in acido nitrico HNO_3 concentrato al 65% alla temperatura di ebollizione di circa 121°C. Da questa prova è inoltre possibile ricavare un andamento della perdita in peso e della velocità di corrosione nel tempo o più precisamente nei cinque cicli, al termine di ciascuno dei quali viene rilevata la perdita di peso rispetto al ciclo precedente.

2.3 – Confronto della resistenza a corrosione con prova Huey

L'obiettivo di questa prima analisi è quello di fornire una statistica descrittiva del diverso risultato ottenuto da più campioni dello stesso materiale. Dal file Excel *Statgraphics_corrosion.xls* sono stati considerati i dati relativi alla perdita in peso di ciascuno dei provini sottoposti alla prova Huey nei singoli cicli di 48 ore. Tramite l'utilizzo di un grafico a linee, si vuole osservare l'andamento nel tempo della perdita in peso dei diversi campioni.

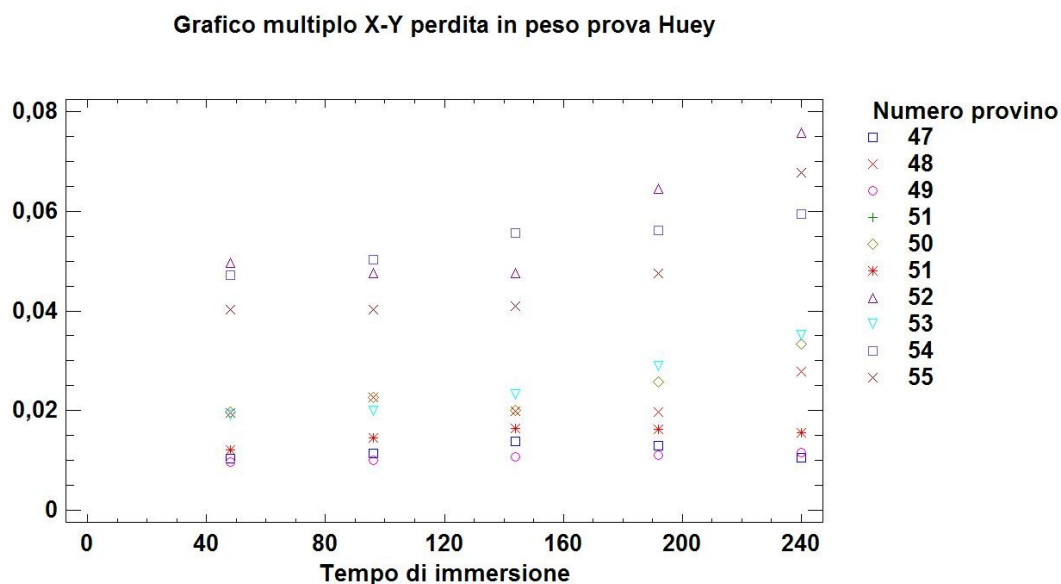


Grafico 2.1: grafico a linee riguardante l'andamento della perdita in peso di ciascuno dei campioni indicati dai numeri a lato (riferiti alla tabella principale del file Excel Statgraphics_corrosion.xls) nei singoli cicli di prova Huey della durata di 48 ore ciascuno.

Dal grafico qui sopra si può notare che i campioni identificati con i numeri 47 e 49 hanno un andamento della perdita in peso pressoché costante, invece in particolar modo i provini 52, 53 e 55 hanno subito negli ultimi cicli un cedimento della resistenza a corrosione, osservabile grazie all'evidente aumento della perdita in peso dopo 192 e 240 ore.

Considerando che tutti i campioni sottoposti alla prova Huey sono dello stesso materiale dichiarato, anche se si sono effettuate le prove in tempi differenti e sono stati prelevati i saggi da componenti diverse, si può concludere che vi è una grande variabilità di risposta in termini di perdita di peso e conseguentemente velocità di corrosione. Ciò è evidenziabile tramite il boxplot sottostante. In tale grafico si può notare che la variabilità della perdita in peso dei singoli campioni è molto diversa. Inoltre ciò conferma i risultati del grafico precedente in quanto i campioni 52, 53 e 55 sono quelli con la maggiore variabilità e coincidono con i provini che hanno avuto una caduta nella resistenza alla corrosione verso la fine della prova.

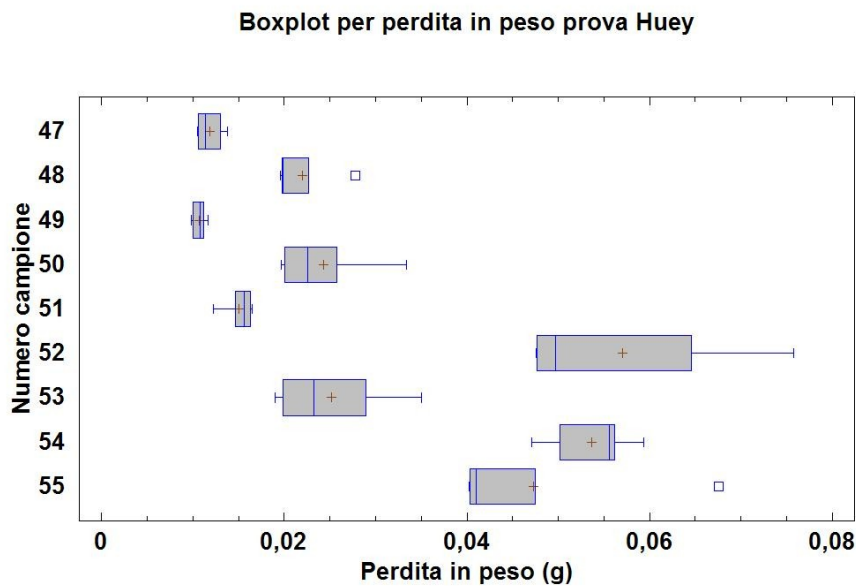


Grafico 2.2: boxplot relativo all'andamento della perdita in peso dei campioni sopraccitati.

2.4 – One-way ANOVA per il confronto della velocità di corrosione del materiale ASTM A494 CU5MCuC

Con tale analisi si vuole verificare se lo stesso materiale sottoposto a due prove di corrosione diverse porta ad ottenere lo stesso risultato per la velocità di corrosione o se uno dei due tipi di prova restituisce valori di velocità di corrosione maggiori in quanto prevede condizioni più severe.

Una delle ipotesi fondamentali dell'analisi della varianza impone che le deviazioni standard dei due campioni non siano differenti in modo statisticamente significativo. Il test di Levene (il cui output è mostrato in tabella 2.1), che verifica l'omogeneità delle varianze, nel caso analizzato restituisce un P-value nettamente inferiore a 0,05 e pertanto impone di rifiutare l'ipotesi nulla a favore di quella alternativa, secondo cui non tutte le deviazioni standard sono uguali.

	Test	P-value
Test di Levene	6.30514	0.0239793

Confronto	Sigma1	Sigma2	Rapporto F	P-value
G28 / Huey	0.0220389	0.135093	0.0266145	0.0001

Tabella 2.1: output del test di Levene per il confronto delle varianze.

Nella seconda parte della *tabella 2.1* il software esegue anche un confronto della variazione standard tra i due campioni, che risulta ugualmente significativo.

L'unico modo per proseguire l'analisi è quello di passare ad un confronto di mediane tramite l'utilizzo del test di Kruskal-Wallis, in quanto costituisce un confronto parametrico tra due gruppi a prescindere dalle ipotesi del test F (ossia la distribuzione normale).

Metodo di prova	Dimensione del campione	Rango medio
G28	8	5.375
Huey	9	12.2222

Statistica di test = 7.85442 P-value = 0.00506828

Tabella 2.2: output del test di Kruskal-Wallis.

Si può osservare che il P-value risultante è inferiore a 0,05, e pertanto si può concludere che vi è una differenza statisticamente significativa tra le mediane dei due gruppi. Se si vuole ottenere un'ulteriore indicazione su quale delle due mediane sia minore, si può osservare il relativo boxplot.

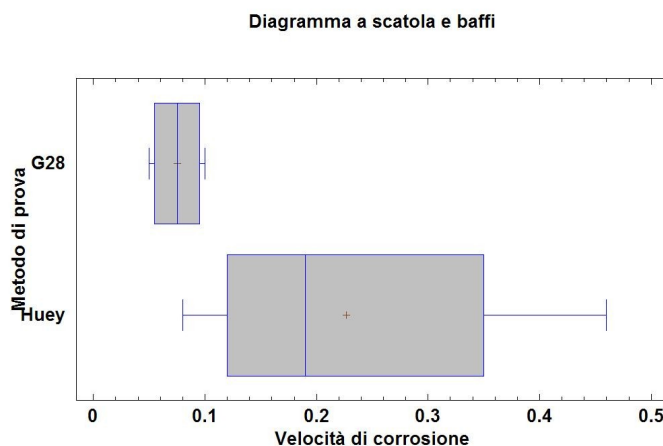


Grafico 2.3: boxplot dell'ANOVA ad una via per velocità di corrosione in funzione del metodo di prova.

Risulta evidente che la variabilità della velocità di corrosione è nettamente maggiore per la prova Huey, probabilmente perché la molteplicità di cicli di immersione nella soluzione costituisce una prova più rigida per il materiale. Le mediane, indicate dalla riga che coincide con il secondo quartile, sono notevolmente diverse anche dal punto di vista della statistica descrittiva.

2.5 – Analisi della velocità di corrosione ed effetto dei componenti

Attraverso la regressione multipla si vuole individuare una relazione tra la velocità di corrosione del materiale sottoposto alla prova ed i diversi parametri misurati all’inizio di essa.

Inserendo nello statfolio del software Statgraphics solo i dati relativi ai provini di cui è stata calcolata la velocità di corrosione (in mm/y), si sono ottenute come output le seguenti informazioni:

		<i>Errore</i>	<i>Statistica</i>	
<i>Parametro</i>	<i>Stima</i>	<i>standard</i>	<i>T</i>	<i>P-value</i>
COSTANTE	1.55295	0.321839	4.82524	0.0003
Temperatura (°C)	-0.00964281	0.00240404	-4.01108	0.0015
Superficie campione (cm ²)	-0.0134068	0.00134499	-9.96799	0.0000
Perdita in peso (g)	1.57148	0.0522242	30.091	0.0000

Tabella 2.3: output dei coefficienti della regressione multipla.

Come evidenzia la tabella, sono stati inseriti 3 fattori indipendenti di cui si desidera conoscere l’effetto sul risultato relativo alla velocità di corrosione. Nella prima colonna vengono indicati i parametri inseriti, coincidenti con le 3 variabili indipendenti suddette, nella seconda colonna sono riportate le stime dei coefficienti di ciascuno di essi e l’ultima colonna riporta i P-value relativi ad ogni fattore. Poiché tutti questi valori del P-value sono inferiori a 0,05 e risultano significativi, grazie alla statistica t possiamo concludere che ciascuno di essi ha un effetto sulla variabile dipendente ad un livello di confidenza inizialmente fissato al 95% e non c’è motivo per escludere dal modello nessun fattore. Pertanto è stata scelta una regressione multipla con il metodo dei minimi quadrati e non step-wise, in quanto non era necessario migliorare il risultato.

Questo risultato viene confermato dai valori di R quadrato ed R quadrato adattato, in quanto essi sono rispettivamente pari a 99,1435 % e 98,9459 %. Pertanto il modello adattato descriverà il 98,95 % circa dei dati costituendo un ottimo risultato per sfruttare eventualmente la retta di regressione nella previsioni di ulteriori valori.

La statistica di Durbin-Watson, infine, restituita come output dal software utilizzato, valuta eventuali correlazioni tra i residui nell'ordine in cui essi si presentano nel file. Come si può osservare anche nel grafico 2.4, non c'è una correlazione statisticamente significativa tra i residui ed infatti risultano essere disposti casualmente nel piano. Il risultato della statistica è confermato anche dal P-value, molto vicino ad 1 e perciò nettamente maggiore di 0,05.

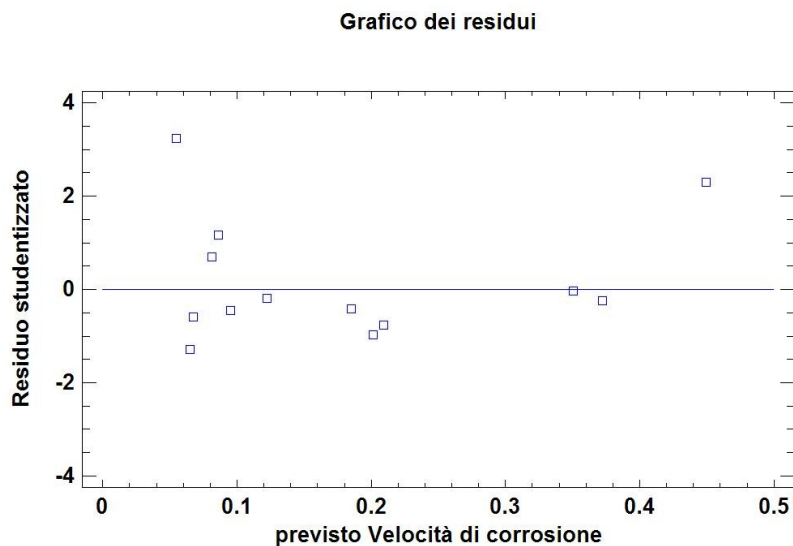


Grafico 2.4: residui relativi alla regressione multipla.

Il modello di regressione viene restituito con il seguente output e rappresentato nel grafico sotto (2.5):

$$\text{Velocità di corrosione} = 1.55295 - 0.00964281 * \text{Temperatura } (^\circ\text{C}) - 0.0134068 * \text{Superficie campione (cm}^2) + 1.57148 * \text{Perdita in peso (g)}$$

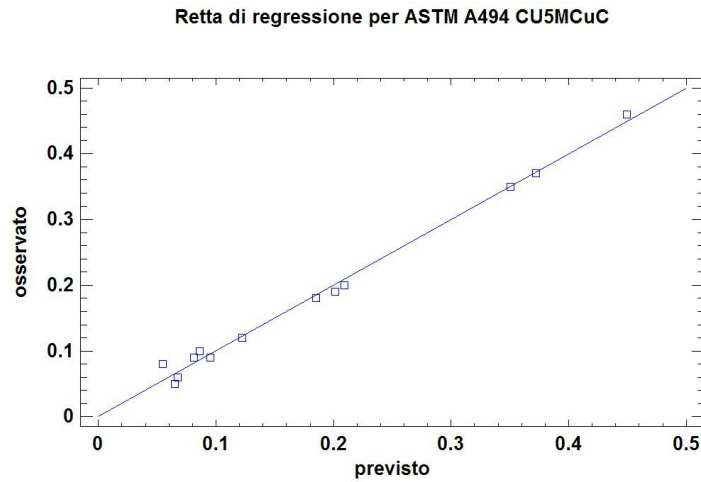


Grafico 2.5: rappresentazione della retta di regressione multipla che individua una relazione tra la velocità di corrosione e 3 variabili dipendenti.

Un'attenzione particolare merita la matrice di correlazione per le stime dei coefficienti che evidenzia un'eventuale multicollinearità tra le variabili. L'output restituito dal software è il seguente:

	<i>COSTANTE</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Superficie campione (cm²)</i>	<i>Perdita in peso (g)</i>
<i>COSTANTE</i>	1.0000	-0.9974	-0.7181	-0.2562
<i>Temperatura (°C)</i>	-0.9974	1.0000	0.6674	0.2995
<i>Superficie campione (cm²)</i>	-0.7181	0.6674	1.0000	-0.3153
<i>Perdita in peso (g)</i>	-0.2562	0.2995	-0.3153	1.0000

Tabella 2.4: matrice di correlazione per le stime dei coefficienti.

Dalla *tabella 2.4* si può osservare che, escludendo i valori relativi alla costante, tutti i coefficienti di correlazione sono in valore assoluto minore di 0.5, tranne quello relativo alla correlazione tra Superficie del campione e Temperatura. Ciò è indice di una possibile multicollinearità tra i coefficienti di queste due variabili, che tuttavia risulta essere ancora accettabile essendo in zona critica e non molto elevato, non tanto da far pensare di escludere dal modello una delle due variabili.

2.6 – Confronto della velocità di corrosione per diversi materiali

Con tale analisi si vuole verificare se le due tipologie di materiale sottoposte a prova G28 e Huey hanno velocità di corrosione medie che hanno differenze statisticamente significative o meno. Considerando quindi le leghe ASTM A494 CU5MCuC e Inconel® 625 di cui sono rispettivamente state considerate 17 e 9 osservazioni, sono state restituite come output diversi parametri che confrontano i due campioni:

	Materiale dichiarato=ASTM A494 CU5MCuC	Materiale dichiarato=Inconel® 625
Conteggio	17	9
Media	0.155294	2.53556
Mediana	0.1	1.37
Moda	0.09	
Varianza	0.0154265	10.0435
Deviazione standard	0.124203	3.16915
Coeff. di variazione	79.9794 %	124.988 %
Minimo	0.05	0.49
Massimo	0.46	10.4
Range	0.41	9.91
Quartile inferiore	0.08	0.8
Quartile superiore	0.19	2.13
Range interquartile	0.11	1.33
Asimmetria std.	2.48952	2.88524
Curtosi std.	1.01447	3.5118

Tabella 2.5: statistiche di sintesi per l'analisi della velocità di corrosione rispetto al materiale dichiarato.

Sono riportati nelle statistiche di sintesi tutti i valori ed i parametri selezionati nell'analisi in Statgraphics: già a prima vista essi appaiono piuttosto diversi per le due tipologie di materiale, ma costituiscono una statistica puramente descrittiva che non può essere estesa all'intera popolazione senza un adeguato metodo inferenziale. Ciò è sottolineato anche dal fatto che la Curtosi standardizzata e l'asimmetria standardizzata assumono per entrambi i materiali valori al di fuori del range $[-2;+2]$ in cui confermerebbero una distribuzione normale dei dati. Sempre dalla stessa tabella si può notare che per i due campioni le varianze sono notevolmente diverse. Un'ulteriore conferma può essere fornita dal boxplot seguente:

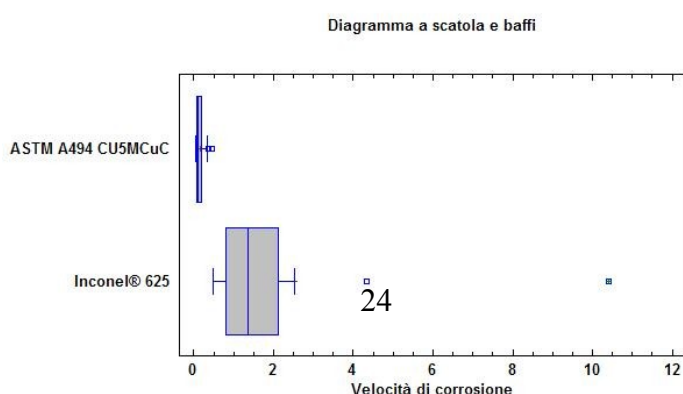


Grafico 2.6: diagramma a scatole e baffi per velocità di corrosione su materiale dichiarato.

Per confrontare quindi le medie di velocità di corrosione dei due gruppi è necessario effettuare una verifica di ipotesi con un test t, assumendo pertanto le varianze come ignote.

Figura 2.1: output per il test di ipotesi sul confronto delle medie relative alla velocità di corrosione
Intervallo di confidenza al 95.0% per la media di Materiale dichiarato=ASTM A494 CU5MCuC: $0.155294 + 0.0525927$ [0.207887]
Intervallo di confidenza al 95.0% per la media di Materiale dichiarato=Inconel® 625: $2.53556 + 1.9644$ [4.49996]
Intervallo di confidenza al 95.0% per la differenza tra le medie
supponendo le varianze diverse: $-2.38026 + 1.96479$ [-0.415475]

test t per confrontare le medie

Ipotesi nulla: $media1 = media2$

Ipotesi alt.: $media1 < media2$

supponendo le varianze diverse: $t = -2.2523$ P-value = 0.0271598

Rifiutare l'ipotesi nulla per $\alpha = 0.05$.

rispetto al materiale dichiarato.

Dalla *figura 2.1* si può notare che per il test t ad una coda effettuato il valore di P-value restituito è inferiore all' α pari a 0,05 e pertanto afferma che è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (che afferma che la differenza tra le due medie è diversa da zero) in favore di quella alternativa, che afferma che la media del campione 1 è inferiore a quella del campione 2. Questa conclusione è utile per affermare che il materiale ASTM A494 CU5MCuC è in generale più resistente alla corrosione rispetto all'Inconel® 625 in quanto ha una velocità di corrosione media minore.

La scelta del test t si è rivelata adeguata anche perché eseguendo un test F al fine di confrontare le deviazioni standard tra i due campioni si è ottenuto come output un P-value nettamente inferiore a 0,05 e pertanto dovendo rifiutare l'ipotesi nulla ne risulta

che le deviazioni standard dei due campioni hanno una differenza statisticamente significativa, visto anche che l'intervallo a cui appartiene il rapporto delle varianze non comprende il valore 1. Tuttavia, nonostante il test F sia utile, fornisce un risultato che parte dall'ipotesi di avere un campione con distribuzione normale. Ciò non è verificato nel caso analizzato, pertanto si può ricorrere al test sulle mediane di Mann-Whitney valido a prescindere dalle ipotesi del teorema del limite centrale.

	Materiale dichiarato=ASTM A494 CU5MCuC	Materiale dichiarato=Inconel® 625
Deviazione standard	0.124203	3.16915
Varianza	0.0154265	10.0435
G.l.	16	8

Rapporto delle varianze = 0.00153596

Intervalli di confidenza al 95.0%

Deviazione standard di Materiale dichiarato=ASTM A494 CU5MCuC: [0.0925029; 0.189029]

Deviazione standard di Materiale dichiarato=Inconel® 625: [2.14063; 6.07136]

Rapporto delle varianze: [0.000376822; 0.00479961]

Test F per confrontare le deviazioni standard

Mediana del campione 1: 0.1

Mediana del campione 2: 1.37

Test W di Mann-Whitney (Wilcoxon) per confrontare le mediane

Ipotesi nulla: mediana1 = mediana2

Ipotesi alt.: mediana1 < mediana2

Rango medio del campione 1: 9.0

Rango medio del campione 2: 22.0

W = 153.0 P-value = 0.0000205736

Rifiutare l'ipotesi nulla per alfa = 0.05.

Figura 2.3: output per il test di Mann-Whitney sul confronto delle mediane per i due materiali.

Anche questo secondo test conferma comunque il risultato del t test precedente, in quanto anche le mediane dei due campioni risultano avere una differenza statisticamente significativa, poiché il P-value risulta inferiore a 0,05. Inoltre bisogna ricordare che a differenza della media, la mediana non risente particolarmente della presenza di eventuali outliers, e pertanto risulta essere confermata la diversità tra la resistenza alla corrosione dei due materiali.

2.7 – Rette di regressione semplice per l'individuazione di una relazione tra superficie del campione e perdita in peso

Con quest'ultima analisi si desidera osservare se vi sia una relazione lineare statisticamente significativa tra la superficie del campione sottoposto a prova e la sua perdita in peso. Il metodo utilizzata sarà la regressione semplice.

Considerando tutti i dati presenti nel data set, si può notare che il coefficiente di correlazione tra le due variabili è pari a $-0,223496$ ed indica pertanto una relazione debole.

Inoltre, come si può osservare in *figura 2.4*, i valori di R quadrato ed R quadrato sono molto bassi ed il modello descriverebbe adeguatamente solo una ristretta percentuale dei dati.

Anche dal confronto con modelli alternativi non emergono correlazioni particolarmente forti o valori di R quadrato ed R quadrato adattato molto elevati.

Tale fenomeno può essere apparentemente fuorviante, in quanto potrebbe far pensare che non vi sia alcuna relazione tra le due variabili. L'errore commesso in questa analisi è quello di non aver considerato che ciascun materiale ha una diversa resistenza a corrosione e quindi avrà una diversa relazione tra superficie del campione e perdita in peso.

Coefficienti

	<i>Minimi quadrati</i>	<i>Errore</i>	<i>Statistica</i>	
<i>Parametro</i>	<i>Stima</i>	<i>Standard</i>	<i>t</i>	<i>P-value</i>
Intercetta	0,150649	0,0542822	2,77529	0,0076
Pendenza	-0,00284319	0,00170322	-1,6693	0,1010

Analisi della varianza

<i>Sorgente</i>	<i>Somma dei quadrati</i>	<i>G.l.</i>	<i>Media dei quadrati</i>	<i>Rapporto F</i>	<i>P-value</i>
Modello	0,0338851	1	0,0338851	2,79	0,1010
Residuo	0,644492	53	0,0121602		
Totale (Corr.)	0,678377	54			

Coefficiente di correlazione = $-0,223496$
 R-quadrato = 4,99503 per cento
 R-quadrato (adattato per g.l.) = 3,20248 per cento
 Errore standard della stima = 0,110273
 Errore assoluto medio = 0,0678105
 Statistica di Durbin-Watson = 1,54411 (P=0,0334)

Figura 2.4: output per la regressione semplice tra superficie del campione e perdita in peso.

Se invece si esegue un confronto tra le rette di regressione per ogni tipo di materiale si ottiene un risultato ben diverso.

Capitolo 2 – Analisi statistica su prove di corrosione di leghe metalliche

R-quadrato = 50,2436 percento
 R-quadrato (adattato per g.l.) = 37,5152 percento
 Errore standard della stima = 0,0885984
 Errore assoluto medio = 0,0332166
 Statistica di Durbin-Watson = 2,07388 (P=0,2302)

Perdita in peso (g) = -0,0131579 + 0,000538861*Superficie campione (cm2) + 0,0138604*(Materiale dichiarato=1.4565 S) - 0,274909*(Materiale dichiarato=ASTM A494 CU5MCuC) + 0,199846*(Materiale dichiarato=Inconel® 625) + 0,013844*(Materiale dichiarato=SA-182 F53) + 0,0372672*(Materiale dichiarato=UNS N 10276) - 0,000519666*Superficie campione (cm2)*(Materiale dichiarato=1.4565 S) + 0,0140377*Superficie campione (cm2)*(Materiale dichiarato=ASTM A494 CU5MCuC) - 0,00000978193*Superficie campione (cm2)*(Materiale dichiarato=Inconel® 625) - 0,000537187*Superficie campione (cm2)*(Materiale dichiarato=SA-182 F53) - 0,00062297*Superficie campione (cm2)*(Materiale dichiarato=UNS N 10276)

Figura 2.5: output per il confronto tra rette di regressione.

Sorgente	Somma dei quadrati	G.l.	Media dei quadrati	Rapporto F	P-value
Modello	0,340841	11	0,0309855	3,95	0,0005
Residuo	0,337536	43	0,00784967		
Totale (Corr.)	0,678377	54			

Tabella 2.6: ANOVA per la verifica dell'esistenza di una relazione statisticamente significativa.

Dalla figura 2.5 e dalla tabella 2.6 si deduce che esiste una relazione statisticamente significativa tra le due variabili, in quanto nella tabella ANOVA il P-value è minore di 0,05. I valori di R quadrato ed R quadrato adattato sono certamente migliori di quelli visti per la regressione semplice iniziale e la statistica di Durbin-Watson indica che non c'è un'autocorrelazione seriale tra i residui.

ANOVA addizionale per variabili nell'ordine adattato

Sorgente	Somma dei quadrati	G.l.	Media dei quadrati	Rapporto F	P-value
Superficie campione (cm2)	0,0338851	1	0,0338851	4,32	0,0437
Intercette	0,251171	5	0,0502341	6,40	0,0002
Pendenze	0,0557854	5	0,0111571	1,42	0,2359
Modello	0,340841	11			

Tabella 2.7: ANOVA addizionale per il confronto tra intercette e pendenze.

Dalla *tabella 2.7* si può invece ottenere un confronto tra le intercette e le pendenze delle diverse rette di regressione. I P-value indicano che non c'è una differenza statisticamente significativa tra le pendenze, in quanto il P-value è molto maggiore di 0,01, ma vi è una differenza tra le intercette, in quanto il relativo P-value è molto minore di 0,01.

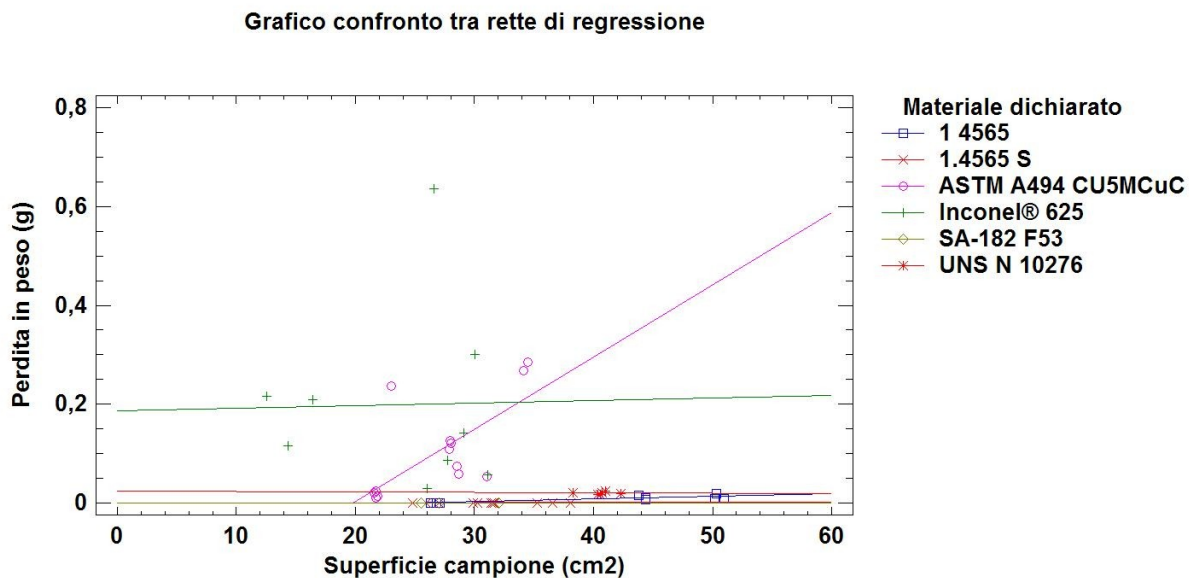


Grafico 2.7: confronto tra rette di regressione per individuare una relazione tra perdita in peso e superficie.

Nel *grafico 2.7* si possono osservare le diverse rette di regressione per ogni materiale dichiarato sottoposto a prova di corrosione. Si può quindi concludere che tutti i materiali compresi nel data set individuano una relazione direttamente proporzionale tra perdita in peso e superficie del campione, come è ovvio che sia dal momento che più estesa è l'interfaccia soluzione-campione più il processo di corrosione ha possibilità di avvenire. Inoltre tutti i materiali considerati hanno pendenze delle rette che non si possono considerare statisticamente diverse e pertanto ciò che veramente ne differenzia la resistenza a corrosione è l'intercetta.

Bisogna inoltre sottolineare che il valore di R quadrato indica una buona correlazione tra i due fattori, ma non eccellente, tanto da descrivere circa il 50,24% dei dati. Si può

infatti immaginare che seguendo meticolosamente l'andamento di alcune delle rette, si imporrebbe che per alcune tipologie di materiale si abbia una perdita in peso negativa per alcuni valori di superficie del campione. Ciò non è chiaramente possibile, andando contro fondamentali leggi della fisica, pertanto si può immaginare che soprattutto in alcuni intervalli l'andamento della curva sia non lineare.

2.8 – Conclusioni

Dallo svolgimento di queste statistiche sui dati risultanti da diverse prove di corrosione si possono trarre delle interessanti conclusioni: innanzitutto nella prova Huey vi è una grande variabilità nella risposta dei provini, che nonostante siano costituiti dallo stesso materiale, hanno un andamento della perdita in peso molto diverso. Ciò può dipendere da molti fattori. Possiamo ipotizzare che la forma del provino incida con la sua resistenza a corrosione, come invece non possiamo teorizzare dai dati in nostro possesso che i campioni con una maggiore superficie perdano necessariamente più massa.

Volendo verificare se alcune prove di corrosione sono più severe di altre, si può concludere dalle analisi svolte che a parità di materiale ed assumendo come variabile comune la velocità di corrosione la mediana della prova Huey è notevolmente più alta di quella relativa alla prova G28. Questo può essere interpretato ritenendo che le condizioni nella soluzione relativa alla Huey sono di gran lunga più estreme e portano ad una corrosione del materiale più veloce.

Un risultato molto interessante è stato ottenuto con la regressione multipla per trovare una relazione tra la velocità di corrosione ed i vari parametri impostati per le prove. La retta indicata dall'equazione descrive una grandissima percentuale di dati, corrispondente al 99,1453%, indicando che l'approssimazione del modello è pressoché perfetta. Si potrebbe quindi utilizzare la retta per prevedere eventuali valori futuri di altri provini dei materiali analizzati sottoposti a prova di corrosione Huey o G28.

Più semplice ma non meno rilevante è stato il confronto tra la velocità di corrosione di due materiali diversi: si è potuto osservare che in generale il materiale Inconel® 625 ha una media maggiore rispetto all' ASTM A494 CU5CuC; pertanto il primo materiale risulta resistere notevolmente meno alla corrosione rispetto al secondo.

Infine si è voluto verificare l'esistenza di una relazione lineare tra la perdita in peso di ciascun campione rispetto alla sua superficie a contatto con la soluzione di prova.

Inizialmente il primo risultato ottenuto tramite una regressione semplice interpretava una bassa percentuale di risultati e si è osservato quindi che non era stata considerata la possibilità che ciascun materiale avesse un legame diverso tra le due variabili. Volendo confrontare quindi le singole rette di regressione di ogni materiale, il risultato ottenuto è stato decisamente più accettabile. La percentuale di dati rappresentata era notevolmente maggiore, anche se non elevata come nel caso della regressione multipla precedente, e la pendenza di tutte le rette risultava statisticamente uguale. L'unica differenza tra le diverse equazioni lineari nelle due variabili è l'intercetta, diversa per ogni materiale. Chiaramente il risultato è valido ma solo nell'intervallo di valori della superficie del campione considerata. Al di fuori invece sarebbe necessaria un'estrapolazione, che probabilmente verificherebbe l'esistenza di una relazione non lineare tra le due variabili, rappresentabile invece con una curva, in quanto altrimenti non sarebbe possibile che in alcuni casi la perdita di peso sia negativa o che un provino con superficie nulla abbia una perdita di peso diversa da zero.

In conclusione le statistiche svolte sono state utili ed interessanti, anche se la difficoltà maggiore si è riscontrata nell'individuare la tipologia di statistica più appropriata e verificare la presenza nei dati delle corrispondenti ipotesi fondamentali.

Riferimenti bibliografici

IIS – Ente morale (2010). Corso per tecnici specialisti in saldatura – IWS – International Welding Specialist – IWI-C – International Welding Inspector-Comprehensive – IWI-S – International Welding Inspector-Standard. IIS, Genova (ITA), pag. 1, 8-16

IIS – Ente morale (2011). Metallurgia della saldatura. IIS, Genova (ITA).

AA. VV. (2011). Rivista italiana della saldatura – numero 6 – anno LXIII – Organo ufficiale dell’Istituto Italiano della Saldatura. Riv. Ital. Saldatura, Genova (ITA), pag. 849-858.

Norma UNI EN ISO 15614-1:2008.

Montgomery D.C. (2009). Progettazione e analisi degli esperimenti – Business Statistics: A first course. Prentice-Hall Inc. Slide associate.

Certificati di Studio Tecnico Cuzzolin srl.

Appunti personali (da lezioni in aula e spiegazioni durante il tirocinio).

Ringraziamenti

Questo lavoro è il frutto non solo dei giorni impiegati nella stesura effettiva, ma anche di tre anni di studi in cui sono stata sostenuta ed incoraggiata da molte persone. Mi sembra dovuto ringraziarle tutte una ad una. Innanzitutto grazie ai miei genitori, che mi hanno sempre insegnato ad andare avanti anche quando si presentano delle difficoltà, perché quando si superano le soddisfazioni sono doppie rispetto a quando si raggiunge un obiettivo attraverso una strada più facile. Grazie anche al resto della mia famiglia, i nonni Maria e Luigi, nonna Ines, gli zii Patrizia, Giancarlo, Mariangela, Ignazio, Cinzia, Mario perché i loro “dai che sei brava” sono stati molto utili per risollevarmi il morale.

Grazie al professor Alessandro Martucci, per essere stato paziente e disponibile a curare questa tesi anche se era dalla parte opposta del pianeta. Un grazie doppio anche a chi effettivamente ha avuto la pazienza di spiegarmi tutte le cose necessarie per capire questi argomenti e vederli non solo dal punto di vista teorico ma anche pratico: grazie ai miei due dottori preferiti, Luciano Caldera e Roberto Mian, perché mi hanno dato fiducia anche se ero alle prime armi e dall’inizio alla fine dei tre mesi passati insieme mi hanno seguita in modo presente. Spero di incontrare nella mia futura carriera lavorativa altre persone come loro, perché non ce ne sono mai abbastanza. Grazie al P.I. Pierino Danesin (meglio mettere il suo titolo di studio davanti sennò si offende) per il suo tour guidato attraverso la giungla di norme di cui io non sapevo proprio nulla, grazie dei caffè (anche se dovrebbe ringraziarmi di più lui) e grazie perché con il suo modo scherzoso di affrontare tutte le situazioni ha saputo sempre portare un sorriso. Grazie a Mario Cuzzolin per avermi permesso di trascorrere tre mesi di tirocinio molto utili e costruttivi. Un ringraziamento anche alle altre persone che ho potuto conoscere con questa esperienza: Alessandro, l’uomo che corre sempre a destra e a sinistra senza mai un attimo di pausa, Andrea, a cui va un enorme grazie per le foto di questa tesi e soprattutto la mia stima per il suo impeccabile aplomb, Lucio, per i suoi libri e per le battute in corridoio, Luca, Nicola, Francesco, Andrea 2, Michele e Roberto, per il suo frigo utilissimo in alcune occasioni.

E dulcis in fundo un enorme grazie alle persone che mi sono state vicino come amiche in questi tre anni. Ai miei fedeli compagni di banco e di lezioni: a Giacomo perché si è rivelato un braccio destro fantastico ed un compagno di studi insostituibile, anche se a volte un po' troppo ansioso; a Caterina, che con la sua teoria secondo cui arrivare cinque minuti in ritardo vuol dire essere ancora puntuali ci ha fatto ridere; a Gianmarco, che ha portato sempre allegria quando stavamo cadendo tutti in depressione per alcuni esami, tutti tranne lui ovviamente; a Valentina, Laura, Luca e Francesco, che anche se divisi dalle nostre scelte riusciamo sempre a vederci volentieri e a passare un po' di tempo insieme; ad Enrico, che mi ha accompagnata nelle code agli sportelli per tutte le documentazioni.

Grazie anche agli altri amici: a Camilla, per le nostre giornate relax e questi 11 anni di amicizia; a Vjola, per avermi sempre sostenuto e stimato, ad Eleonora, perché è una delle persone migliori che conosca e nonostante turni assurdi in ospedale è sempre stata presente quando ne avevo bisogno; a Davide Feletti, perché nonostante la sua presenza intermittente per cause di forza maggiore ha sempre trovato il tempo per venire a trovarmi; alle mie amiche Silvia, Veronica, Giulia, Silia, Marta, Francesca e Federica, perché abbiamo saputo esserci tutte insieme nei brutti periodi. Grazie alla mia compagna di viaggio in autobus Federica, anche se mi ha fatto subire alzatacce mattutine aveva un effetto calmante prima degli esami. Grazie ad Alice, per il suo zoo in casa (e grazie ad Agata); a Vania, per le giornate in biblioteca disperata per biochimica; ad Anna, per la sua sensibilità nonostante a volte sia anche troppa; a Lisa, per le risate che ci facciamo insieme.

Grazie di cuore anche ad una persona per me molto importante, a Davide, perché nonostante tutto riconosco che tra me e lui c'è un legame speciale ed è la persona che ha saputo tirare fuori in assoluto il meglio di me, più di ogni altro. Grazie per la sua tenerezza ed ingenuità (nel senso positivo del termine), perché comunque è una persona buona che mi vuole bene veramente senza riserve e che spero si ricordi sempre di essere comunque ricambiato.