



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

CLASSE 10 INGEGNERIA INDUSTRIALE

(DM 509/99)

**CONTROLLO DEL PROCESSO DI UN IMPIANTO DI
OSSIDAZIONE ANODICA DELL'ALLUMINIO**

Relatore: Prof. Lino Conte

Correlatore: Ing. Davide Zanus

Laureanda: ILARIA POLESEL

Anno Accademico 2010-2011

Ai miei genitori

Riassunto

Si presentano le attività, gli studi e le valutazioni svolti durante lo stage effettuato presso la società Anodica Trevigiana s.p.a. di Cimavilla di Codognè (TV).

Oggetto di questa tesi è l'applicazione del controllo statistico di processo (SPC) ad un impianto di ossidazione dell'alluminio, mediante carte di controllo EWMA (*Exponentially Weighted Moving Average*). Obiettivo dell'azienda è di raggiungere un sempre più elevato grado di ripetibilità qualitativa dei manufatti trattati, e per fare ciò è necessario mantenere il più costante possibile le condizioni operative di lavorazione dei pezzi; le carte di controllo sono quindi state applicate ai vari parametri che caratterizzano le diverse vasche dell'impianto, con lo scopo di mantenerne sotto controllo le variazioni.

Dato il tempo a disposizione ed anche per motivi più prettamente pratici è stata fatta una selezione e sono state monitorate solo alcune delle vasche (vasca depatinante, vasca di satinatura 1, vasca di ossidazione 2), studiando i relativi parametri specifici.

Da una prima osservazione è risultato che alcuni parametri variavano in modo anomalo, ma grazie all'applicazione del controllo statistico di processo, accompagnato da una maggiore frequenza di analisi, la maggior parte delle variabili analizzate ha successivamente dimostrato un andamento più regolare.

L'utilizzo di queste carte di controllo permette di regolamentare maggiormente il processo, segnalando situazioni critiche con tempestività, prima che i parametri raggiungano valori troppo discosti dal valore di riferimento, migliorando quindi le prestazioni del processo.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Alluminio e a nodizzazione dell’alluminio	3
1.1 Alluminio, leghe e proprietà.....	3
1.1.1 Ossidazione superficiale.....	5
1.2 Anodizzazione dell’alluminio	6
1.2.1 Considerazioni generali.....	6
1.2.2 Meccanismo di anodizzazione	6
1.2.3 Tipologie di anodizzazione	8
1.2.4 Effetto delle condizioni operative	9
1.2.5 Aspetti industriali	10
CAPITOLO 2 – Impianto di anodizzazione di Anodica Trevigiana SpA.....	13
2.1 Introduzione	13
2.2 Impianto di anodizzazione.....	14
2.2.1 Struttura dell’impianto	14
2.2.2 Le vasche di processo.....	15
2.2.3 Sistemi di controllo dei parametri	19
CAPITOLO 3 – SPC e carta di controllo EWMA	23
3.1 SPC e variabilità nei processi produttivi	23
3.2 La carta EWMA.....	24
3.2.1 Costruzione della carta EWMA	25
3.2.2.Osservazione della carta EWMA	28
3.2.3 Regole di sensibilità per le carte di controllo.....	28
CAPITOLO 4 – Parte sperimentale	31
4.1 Metodologie di analisi	31
4.2 Le carte di controllo EWMA	33
4.2.1 Costruzione delle carte	33
4.2.2 Determinazione delle correzioni da apportare	33

4.2.3 Osservazione delle carte: problemi, obiettivi primari e interventi di base.....	34
4.3 Parametri studiati	36
4.3.1 Vasca depatinante: concentrazione di acido solforico	36
4.3.2 Vasca di satinatura 1: concentrazione di soda caustica e alluminato di sodio	39
4.3.3 Vasca di Ossidazione 2: concentrazione di acido solforico.	45
CONCLUSIONI	49
BIBLIOGRAFIA	51

Introduzione

Il lavoro ivi presentato è stato svolto nel corso di un tirocinio della durata di circa due mesi, per un totale di trecento ore, presso la società Anodica Trevigiana s.p.a. nello stabilimento di Cimavilla di Codogné (TV).

L'azienda opera nel campo della trasformazione e finitura dell'alluminio estruso.

Lo stabilimento può essere suddiviso in due reparti distinti: uno adibito alla fase di lavorazione meccanica a freddo, mentre un'altro si occupa della finitura superficiale dell'alluminio attraverso spazzolatura ed anodizzazione; i prodotti finali sono destinati alla componentistica per elettrodomestici.

Questo studio si concentra sulle attività che si svolgono nel reparto di ossidazione anodica: obiettivo principale è stato l'applicazione di un controllo statistico di processo mediante l'uso di carte di controllo EWMA alle diverse variabili sotto controllo in ogni vasca dell'impianto; l'attenzione si è focalizzata solamente su alcune vasche, per motivi di tempo e disponibilità.

Nel primo capitolo viene data una descrizione generale dell'alluminio e sue proprietà e del processo di ossidazione anodica; nel capitolo successivo viene descritta la struttura dell'azienda, con particolare riguardo all'impianto di ossidazione: viene presentata ogni vasca, specificandone composizione ed utilizzo.

Il terzo capitolo è dedicato al controllo statistico di processo (SPC) ed in particolare ci si sofferma sulle carte di controllo EWMA: viene illustrato il metodo di costruzione delle stesse e le regole da seguire per poterle comprendere.

Infine nel quarto ed ultimo capitolo viene esposto il lavoro svolto in impianto, ovvero l'applicazione di quanto spiegato in precedenza per via teorica ai parametri monitorati nelle diverse vasche dell'impianto di ossidazione anodica; lo studio si è soffermato, e qui presenta, solamente alcuni dei parametri, scelti in base alle possibilità dell'impianto, che nel frattempo ha sempre continuato la normale attività produttiva.

Capitolo 1

Alluminio e anodizzazione dell'alluminio

1.1 Alluminio, leghe e proprietà

L'alluminio (Al) è un metallo leggero ma resistente, può essere facilmente lavorato grazie alla sua malleabilità e duttilità; inoltre non è magnetico, presenta un'eccellente resistenza a corrosione ed è un discreto conduttore di calore ed elettricità.

Questo elemento si presta a realizzare un elevato numero di leghe come pochi altri in natura, in modo da migliorare le sue proprietà meccaniche; tutte le leghe hanno in comune alcune peculiarità, quali basso peso specifico e punto di fusione, elevata conducibilità sia termica che elettrica ed un contenuto in alluminio superiore al 95%.

I metalli più usati per la formazione delle leghe con l'alluminio sono rame (Cu), silicio (Si), magnesio (Mg), zinco (Zn) e manganese (Mn), costituenti le leghe madri; possiamo trovare altri elementi in piccole percentuali aggiunti per particolari scopi, come nichel, titanio, zirconio, cromo, bismuto, piombo, cadmio, scandio, stagno e ferro, quest'ultimo sempre presente in qualità di impurezza.

Ogni elemento contribuisce a rafforzare una precisa caratteristica all'interno della lega:

Silicio: migliora la colabilità e riduce il coefficiente di dilatazione;

Magnesio: aumenta la resistenza a corrosione in ambiente alcalino e in mare;

Manganese: aumenta la resistenza meccanica e la resistenza a corrosione;

Rame: accresce la resistenza meccanica, soprattutto a caldo;

Zinco: soprattutto se associato al magnesio, conferisce un'elevata resistenza meccanica.

Per tutte le sopra citate qualità l'alluminio è un metallo che oggi viene sfruttato in un range di applicazioni vastissimo; è il metallo più utilizzato, secondo solo al ferro: l'alluminio si trova presente in quasi ogni mezzo di trasporto, viene usato per imballaggi e beni di consumo durevoli, inoltre viene impiegato per macchinari, costruzioni e linee elettriche. Le sue applicazioni però si estendono anche al di là del quotidiano in campo aeronautico e aerospaziale, dove l'alluminio viene impiegato nei propellenti solidi per i razzi.

Nonostante il suo largo impiego e il fatto che l'alluminio sia il terzo elemento più diffuso sulla Terra (8,3% in peso), secondo solo ad ossigeno e silicio, il suo utilizzo su scala industriale si è sviluppato solo negli ultimi cent'anni a causa delle difficoltà legate alla sua estrazione: l'alluminio in natura si trova sempre combinato con altri elementi e la sua separazione risulta particolarmente complessa.

L'alluminio venne isolato per la prima volta nel 1825 da Oersted, e in seguito ottenuto puro da Wohler nel 1827. I trattamenti per isolare l'alluminio però risultavano decisamente antieconomici, fino al 1889, quando fu messo a punto un metodo più fattibile di produzione: il metodo elettrolitico, che produceva il metallo dall'allumina (Al_2O_3).

Tale metodo è l'unico in uso ad oggi e si può suddividere in due parti: la prima di estrazione e purificazione dell'ossido partendo dalla bauxite (il principale minerale d'alluminio) e la seconda di elettrolisi dell'ossido disciolto in sali fusi.

Per isolare l'ossido esistono vari tipi di trattamenti, a seconda anche della composizione, largamente variabile, della bauxite a disposizione: il principale risulta essere il *processo Bayer*, che prevede il trattamento del minerale con idrossido di sodio in soluzione concentrata, di modo che l'alluminio possa andare in soluzione sotto forma di alluminato di sodio, lasciando indisciolta la maggior parte delle impurezze. Separando la soluzione mediante filtrazione si precipita l'idrossido di alluminio per idrolisi con acqua a 50° , che poi riscaldato si trasforma in ossido: l'allumina (al 95% di purezza).

L'elettrolisi viene effettuata a 960°C circa su una massa fusa di allumina, fluoruro di alluminio, fluoruro di calcio e criolite in forni d'acciaio rivestiti all'esterno di materiale refrattario e all'interno di lastre di grafite che fungono da catodi. Anche l'anodo è realizzato in grafite e scende sulla massa fusa: qui l'ossigeno liberatosi reagisce con il carbonio formando ossido di carbonio, mentre al catodo si sviluppa alluminio che si raccoglie sul fondo del forno; ogni chilo di alluminio così prodotto consuma mezzo chilo di carbone anodico e 16-18 kW/h di energia elettrica.

Proprio a causa delle grandi quantità di energia, le fabbriche di alluminio hanno normalmente una propria centrale elettrica nelle immediate vicinanze; uno dei più grandi produttori di alluminio è infatti il Canada, grazie ai suoi grandi impianti idroelettrici.

Un altro metodo molto importante per produrre alluminio consta nel suo recupero dai rifiuti: le fonti sono molteplici, dalle automobili agli elettrodomestici, ai contenitori; il suo riciclaggio risulta molto conveniente, infatti produrre un chilo di alluminio pronto all'uso a partire da scarti costa meno di un kW/h.

1.1.1 Ossidazione superficiale

Quando la superficie di un pezzo d'alluminio appena formato viene esposta all'atmosfera si ricopre immediatamente di un sottile strato di ossido Al_2O_3 (allumina): questo perché il metallo ha una grande affinità chimica con l'ossigeno, tale che l'ossido è in grado di riformarsi molto velocemente qualora venisse danneggiato e può arrivare spontaneamente ad uno spessore di 40 Å.

Una peculiarità di quest'ossido risiede nel fatto che il rapporto tra il suo volume molecolare e quello del metallo è pari a 1,5: lo strato superficiale si trova perciò in uno stato di compressione e di conseguenza il film di ossido ricoprirà con continuità tutta la superficie e sarà in grado di resistere a piccole sollecitazioni senza rompersi.

Il film di ossido dona al materiale anche un'elevata resistenza alla corrosione, mentre le proprietà meccaniche (es. durezza, lavorabilità) possono subire un miglioramento quando l'alluminio si lega ad altri elementi quali rame, silicio, magnesio, zinco e manganese.

D'altra parte il legare l'alluminio con altri metalli può compromettere altre proprietà, come la resistenza a corrosione: in particolare rame e ferro influenzano negativamente l'inerzia chimica della lega considerata.

Uno dei principali elementi presenti nelle leghe di alluminio è il magnesio: per temperature superiori a 340°C esso diffonde dalla parte più interna del materiale e, anche per concentrazioni inferiori ai 50 ppm, si instaura un regime di ossidazione competitiva tra i due metalli. Quando la concentrazione di magnesio aumenta si forma un duplice strato di ossidi: MgO sulla superficie più esterna e Al_2O_3 all'interfaccia col metallo. La reazione avanza fino a che tutto il magnesio presente viene esaurito o la temperatura si riduca a tal punto da impedire la diffusione atomica, ma arriva a raggiungere anche elevati spessori.

A temperatura ambiente lo strato protettivo ha uno spessore di 2÷3 nm e per produrlo sono necessarie meno di ventiquattro ore; a temperature più alte l'ossidazione termica è controllata dalla diffusione dell'ossigeno nell'ossido d'alluminio e il tasso di crescita diminuisce esponenzialmente nel tempo. Tuttavia quando la temperatura raggiunge e supera i 450°C, la reazione diventa lineare e, a causa della trasformazione allotropica di cristallizzazione della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, si crea un'interruzione nella continuità del film.

Per aumentare il potere protettivo dello strato di ossido è possibile accrescere lo spessore del film tramite ossidazione anodica, ovvero anodizzazione.

La consistenza del film di ossido che possiamo ottenere è quindi vincolata a molteplici fattori: il tipo di lega, la temperatura e la tipologia di processo, che sia naturale od indotto (ossidazione chimica e anodizzazione).

1.2 Anodizzazione dell'alluminio

1.2.1 Considerazioni generali

Lo strato di ossido d'alluminio che si forma spontaneamente a contatto con l'atmosfera è di limitato spessore, la sua resistenza a corrosione è debole ed inoltre possiede caratteristiche estetiche abbastanza circoscritte; tutto ciò è dovuto alla scarsa aderenza che lo strato d'ossido ha sul pezzo di materiale.

Per sopperire a questo l'alluminio deve essere anodizzato: questo trattamento dona al materiale uno spessore di ossido più consistente e perfettamente adeso, tale da migliorare la sua capacità protettiva e al tempo stesso l'estetica; il processo conferisce all'alluminio una consistenza e durezza tali da raggiungere quella del corindone, al nono posto della scala di Mohs.

Questa lavorazione, che si può considerare come un processo di passivazione accelerata, ricopre oggi una grande importanza, in quanto l'alluminio così trattato viene usato nei modi più svariati: questo grazie alle sue caratteristiche di durezza, resistenza alla corrosione, ancoraggio per colori, alle sue capacità di isolante elettrico e conduttore termico; infine l'anodizzazione permette di avere a disposizione un ampio range di spessori, ottenibili a seconda delle esigenze.

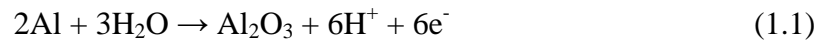
1.2.2 Meccanismo di anodizzazione

L'ossidazione anodica, o anodizzazione, è un processo elettrochimico tramite il quale si promuove la formazione di uno strato d'ossido sulla superficie del pezzo di alluminio sottoposto a tale lavorazione.

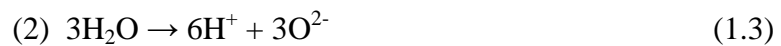
Per raggiungere tale scopo viene fatta circolare attraverso una cella elettrolitica una corrente elettrica: l'alluminio funge da anodo e gli anioni migrano verso esso, cedendogli le cariche elettriche che trasportano e poi depositandosi sullo stesso. Quest'operazione avviene in corrente continua e gli anioni in soluzione acquosa, contenente acido solforico,

cromico od ossalico, sono costituiti in gran parte da ossigeno, il quale si combina con l'alluminio.

L'ossido di alluminio viene prodotto attraverso una reazione che si può così sintetizzare:



Questa rappresenta la somma di due processi parziali:



La formazione dell'ossido ha luogo grazie alla migrazione degli ioni Al^{3+} dal metallo verso l'interfaccia con l'elettrolita, mentre contemporaneamente gli ioni O^{2-} dall'elettrolita si muovono nella direzione opposta.

In realtà il procedimento risulta essere molto più complesso di come fin qui descritto, per i seguenti motivi: nonostante l'ossido di alluminio Al_2O_3 sia la forma stabile a temperatura ambiente, altre specie possono essere presenti, come alcuni idrati, ad esempio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$; anche l'alluminio più puro disponibile possiede impurità superficiali e microeterogeneità che incidono sul naturale procedere dell'ossidazione e della corrosione. Si osservi poi che i tre elettroni più esterni dell'atomo di alluminio non sono tutti uguali, ma essendo la loro configurazione $2s^2, 2p^1$, l'ossidazione all'interfaccia metallo/ossido sarà graduale, con anche la formazione di ossido di alluminio a bassa valenza AlO ; infine l'ossido è principalmente un conduttore ionico con bassa mobilità dei portatori di carica Al^{3+} e O^{2-} .

L'ossido anodico che si forma sulla superficie del pezzo non presenta una composizione uniforme ed omogenea, ma si possono individuare al suo interno due strati separati: uno più esterno, più spesso e poroso, ed uno più interno, compatto e sottile, denominato *strato barriera* (*barrier layer*), che rappresenta circa lo 0,1-0,2% del film totale e ha le stesse caratteristiche dell'ossido che si forma per via naturale.

Lo strato barriera è il primo a formarsi ed il suo spessore dipende dalla differenza di potenziale applicata; nonostante sia un dielettrico, la corrente rimane in circolazione in virtù dello spessore così sottile.

Il *barrier layer* cresce molto velocemente nei primi cinque secondi, poi il suo tasso di crescita subisce un arresto perché la velocità di formazione dell'ossido eguaglia quella di dissoluzione: la velocità di dissoluzione arriva a pareggiare quella di formazione anche grazie all'aumento locale di temperatura, dovuto alla dissipazione di parte dell'energia elettrica per effetto Joule; per questo motivo è necessario che l'agitazione nelle vasche di ossidazione sia sempre controllata, così da rimuovere il calore in eccesso. Perché il

processo funzioni correttamente e con continuità bisogna quindi prestare attenzione a parametri quali la concentrazione elettrolitica, la temperatura e la densità di corrente.

Lo strato poroso è invece composto da numerose celle a forma esagonale: ogni cella, formata da ossido, contiene nel proprio centro un piccolo poro, che sul fondo si trova a contatto con lo strato fine.

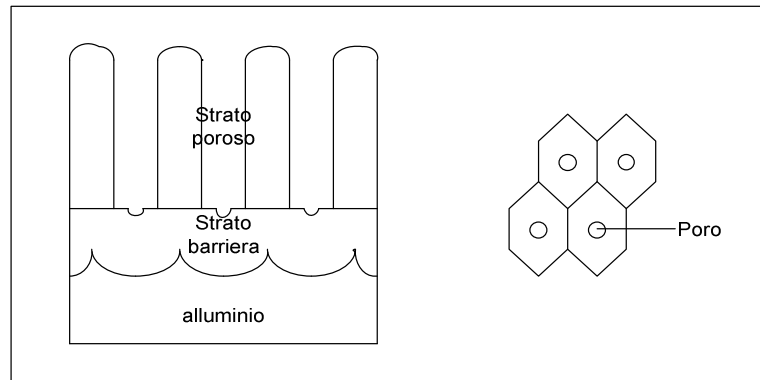


Figura 1.1 Rappresentazione schematica della struttura superficiale del film di ossido di alluminio

Il meccanismo di formazione/dissoluzione con cui questo strato si forma e sviluppa è particolarmente complesso e si differenzia rispetto ai classici processi galvanici per due motivi: in primo luogo la crescita dello strato ossidato non avviene dall'interno verso l'esterno, ma viceversa, dal limite esterno si muove verso lo strato barriera, inoltre il pezzo che deve essere lavorato è solitamente collegato al catodo.

Infine nel caso dell'ossidazione anodica il materiale che si deposita sul pezzo non è estraneo al metallo, ma è lo stesso alluminio da cui il pezzo è formato a essere trasformato: alla fine dell'operazione il pezzo ossidato risulta inspessito perché le molecole di ossido hanno un volume maggiore di quelle dell'alluminio.

1.2.3 Tipologie di anodizzazione

Le tipologie di anodizzazione industriale si differenziano principalmente per il tipo di elettrolita impiegato: i processi più utilizzati a questo scopo sono il processo all'acido solforico, quello all'acido cromico e infine quello all'acido ossalico.

Il primo ad essere stato applicato è il processo con acido cromico, introdotto nel 1923 da Bengough e Stuart ed utilizzato per la protezione del duralluminio usato negli idrovolanti, tutt'ora in uso nel Regno Unito.

Pochi anni più tardi, nel 1927, viene presentato da Gower e O'Brien il processo che impiega l'acido solforico: questo è oggi il processo più usato, con diverse varianti e accorgimenti, ed è anche il metodo scelto da Anodica Trevigiana S.p.A.

Il processo ad acido ossalico è stato invece sviluppato in Giappone e utilizzato per due decenni anche in Germania.

Tabella 1.1 Principali parametri per le diverse tipologie di anodizzazione

Tipo di elettrolita	Acido cromico	Acido solforico	Acido ossalico
Tipo di soluzione acquosa	CrO ₃ , 2,5÷3%	H ₂ SO ₄ , 20%	(COOH) ₂ , 5÷10%
Densità di corrente (A/dm ²)	0,1÷1,5 (cc)	1÷2 (cc)	1÷2 (cc)
Voltaggio (V)	0÷40	14÷22	50÷65
Temperatura (°C)	40	18÷25	30
Tempo di trattamento (min)	20÷50	10÷60	10÷30
Colore assunto	Grigio opaco	Senza colorazione	Senza colorazione
Spessore del film (µm)	2÷15	5÷35	15
Applicazioni	Protezione	Protezione	Protezione, decorativo
Caratteristiche		Molto duro	

1.2.4 Effetto delle condizioni operative

Le caratteristiche chimico-fisiche dello strato elettro-ossidato derivano dal tipo di elettrolita utilizzato, la sua concentrazione e il tempo di immersione del metallo nel bagno; densità di corrente e temperatura del bagno esercitano un'influenza minore sulle peculiarità del film.

In prima approssimazione la corrente ionica circolante tra metallo ed elettrolita è una funzione esponenziale dell'intensità del campo elettrico applicato:

$$i_+ = k \frac{dx}{dt} = \alpha e^{\beta F}$$

nella quale x è la concentrazione dell'elettrolita, F è l'intensità del campo elettrico, k , α e β costanti.

Questa relazione è stata introdotta da Verwey e considera la velocità con cui gli ioni si spostano da una posizione interstiziale all'altra.

Considerando nello specifico i moti di spostamento in superficie, Mott ha ottenuto una relazione che porta a risultati quasi identici, partendo però da considerazioni in ambito quanto-meccanico:

$$i_+ = Nnq_1 e^{\left(-\frac{U}{kt}\right)} e^{\left(aq_1 \frac{F}{kt}\right)}$$

nella quale N è la densità di atomi in grado di partecipare al movimento (espressa in atomi/cm²), n la frequenza delle vibrazioni atomiche, q_1 la carica posseduta da ogni ione, U è lo spessore e F il campo elettrico.

Nonostante numerosi studi che hanno proposto altrettante modifiche, la relazione resta sempre di tipo esponenziale; più in generale è stata ricavata una correlazione tra lo spessore di ossido ottenibile, la densità di corrente e la durata del trattamento di anodizzazione:

$$s = 0,30 \cdot d \cdot t$$

dove s è lo spessore di ossido, d la densità di corrente circolante e t il tempo di trattamento.

I processi di anodizzazione solitamente usati permettono di raggiungere spessori di ossido di 5÷18 µm; è possibile però ottenere spessori maggiori applicando la tecnica dell'*Hard Anodizing*, con condizioni di lavoro più rigide: l'alluminio così lavorato può essere utilizzato anche per particolari costruttivi sottoposti a sollecitazioni più consistenti.

Tabella 1.2 Spessore degli strati di ossido

Tipo di ossidazione e materiale	Temperatura [°C]	Spessore dell'ossido
Ossido naturale su Al puro o su lega Al-Mg	< 300	1÷3 nm
Ossido naturale su Al puro	> 300	fino a 30 nm
Ossido naturale su lega Al-Mg	> 300	fino a 3000 nm
Ossido chimico		2,5÷5,0 µm
Ossido ottenuto da anodizzazione		5,0÷30 µm
Ossido ottenuto da anodizzazione profonda		25÷150 µm

1.2.5 Aspetti industriali

Prima di procedere all'ossidazione anodica di qualsiasi manufatto, risulta necessario che quest'ultimo possieda un alto grado di pulizia superficiale, poiché residui di oli o grassi di lavorazione, oppure ancora impronte digitali dovute a manipolazione, riducono

l'efficacia della soluzione elettrolitica e restituiscono superfici irregolari. Per prevenire queste anomalie i pezzi vengono puliti a monte dell'ossidazione tramite trattamenti con vapore o emulsioni sgrassanti, e in seguito mediante una pulizia finale in soluzione alcalina; quest'ultima fase è indispensabile per rimuovere l'eventuale presenza di film impuri di ossidi creatisi in precedenza.

È sconsigliato comunque di esagerare con le operazioni di pulizia, in quanto la cosa potrebbe rendere più suscettibile la lega alla corrosione sotto stress.

In seguito i pezzi vanno ancorati sulle apposite rastrelliere (*racks*) che, oltre a sostenerli meccanicamente, fungono da contatto elettrico.

Il tipo di ancoraggio va stabilito a seconda di molteplici fattori. La struttura innanzitutto deve resistere meccanicamente, essa infatti lavora in un ambiente particolarmente difficile: la soluzione elettrolitica è molto aggressiva e quindi è necessaria un'oculata scelta dei materiali da impiegare nella sua costruzione. La rastrelliera deve essere un buon conduttore elettrico, ma non deve assorbire troppa corrente a danno dei pezzi; infine i pezzi devono essere ancorati saldamente alla rastrelliera, onde evitare che si stacchino durante le movimentazioni, e i punti di contatto devono essere scelti attentamente, poiché lì non avviene alcun tipo di anodizzazione, perciò sono di solito ubicati in zone non in vista del pezzo.

Solitamente queste strutture sono costruite in alluminio o titanio, a seconda delle esigenze dell'industria: entrambi presentano infatti pregi e difetti che vanno valutati a seconda dell'utilizzo e dei parametri del processo, nonché da un punto di vista economico.

I supporti in alluminio hanno un costo minore e con il loro utilizzo si possono ottenere film anodici superiori ai 15-20 μm , anche per celle ad elevata tensione; dopo ogni ciclo però necessitano di un decapaggio atto a rimuovere la patina d'ossido formatasi.

Il titanio invece (scelto anche da Anodica Trevigiana S.p.A.) non necessita di continui lavaggi poiché lo strato d'ossido che si forma è così sottile da non intaccare la sua efficienza di conduttore elettrico e garantisce una ripetitività di circa mille cicli, quando il processo è all'acido solforico; d'altra parte ha un costo nettamente superiore, non può essere utilizzato con acido cromico e la sua conduttività è più bassa di quella dell'alluminio.

Non va poi trascurato il fatto che, per ottenere una produzione il più possibile omogenea, serve un'adeguata circolazione dei liquidi nelle vasche, perciò bisogna prestare attenzione che tra i vari pezzi montati vi sia uno spazio adeguato a questo scopo.

Il materiale utilizzato generalmente per la realizzazione delle vasche è l'acciaio, isolato elettricamente e rivestito internamente da pellicole polimeriche, quali Neoprene, PVC o PE.

La corrente elettrica viene mantenuta in circolazione mediante l'uso di rettificatori, di solito operanti a 24 V, ma anche a 50÷70 V, accoppiati a tiristori, dispositivi in silicio a stato solido, che permettono un immediato e preciso controllo delle condizioni operative.

Dopo il processo di anodizzazione solitamente i manufatti vengono sottoposti a sigillazione: i pezzi vengono immersi in acqua calda o vapore, di modo che l'allumina superficiale si idrati e i pori si chiudano, così da rendere la superficie più compatta e uniforme, impermeabile e duratura, oltre a migliorare le sue qualità estetiche. Alcune volte tale procedura può essere anticipata da un'operazione di colorazione attraverso pigmenti dispersi in fase organica.

Capitolo 2

Impianto di anodizzazione di Anodica Trevigiana S.p.A

2.1 Introduzione

L'azienda presso cui si è svolto il tirocinio è composta da un unico stabilimento, che si può considerare suddiviso in tre zone principali:

- una zona in cui vengono effettuate lavorazioni di tipo meccanico per la formatura e la spazzolatura dei prodotti;
- l'impianto di anodizzazione, dove i pezzi precedentemente lavorati vengono trattati chimicamente a seconda della finitura superficiale che si vuole ottenere;
- un impianto per il trattamento chimico-fisico delle acque che provengono dalla precedente stazione, dove le acque reflue vengono disinquinare.

Questo studio si concentrerà sulla descrizione dell'impianto di anodizzazione: tale struttura è formata da una serie di vasche, ognuna con una sua specifica funzione, poste in sequenza secondo l'ordine di utilizzo durante i trattamenti, in modo da poter raggiungere un alto livello di automatismo e non avere inutili perdite di tempo.

Le attività che si svolgono nelle varie vasche si possono suddividere in tre gruppi principali:

- Pulizia: prima di essere anodizzati i manufatti devono essere puliti tramite lavaggi acidi o basici, passaggi che richiedono necessariamente dei risciacqui successivi in acqua calda o fredda.
- Anodizzazione: è la fase in cui l'alluminio si ricopre di uno strato di ossido protettivo; -
- Anodica Trevigiana S.p.A. utilizza in proposito un processo all'acido solforico.
- Post-processing: comprende le fasi di colorazione e fissaggio del pezzo.

2.2 Impianto di anodizzazione

2.2.1 Struttura dell'impianto

Come sopra riferito, il cuore dell'impianto di anodizzazione è rappresentato dalle quaranta vasche di immersione dei pezzi: questa sequenza si divide in due zone distinte, una "linea tunnel" e una "linea colori".

La "linea tunnel" è costituita dalle prime ventuno vasche, dove si svolgono le principali fasi della lavorazione: pulizia, lucidatura e anodizzazione; data la quantità di vapori e aerosol che si sviluppano durante questi passaggi le vasche sono inserite in un tunnel di plexiglas (da qui il nome della linea) dove sono presenti anche delle cappe che aspirano i fumi per convogliarli in uno *scrubber* dove possono essere abbattuti.

Le rimanenti diciannove vasche vengono raggruppate nella "linea colori": in questi bagni i manufatti, dopo essere stati anodizzati, se richiesto vengono colorati e sono poi sottoposti ad una fase di fissaggio e infine asciugatura in un apposito essiccatoio.

Le vasche si suddividono in bagni di processo e vasche di risciacquo; nei bagni di processo avvengono i trattamenti veri e propri: queste vasche sono statiche e la soluzione al loro interno viene periodicamente corretta con degli aggiustamenti. Le vasche di risciacquo sono invece alimentate ad acqua corrente e si trovano dopo ogni vasca di trattamento: il loro obiettivo è quello di evitare che sui pezzi in lavorazione permanga un film di soluzione di processo tale da rovinare il pezzo e/o inquinare la stazione di lavorazione successiva.

Le vasche vengono realizzate in polipropilene per garantire l'inerzia rispetto a fenomeni chimici ed elettrici e durare nel tempo; interamente in acciaio invece sono le vasche che contengono bagni estremamente corrosivi. Inoltre esse sono ubicate in modo da poter essere agevolmente sostituite in caso di danneggiamento, soprattutto qualora ci fosse il pericolo di trascinamento di liquidi: a questo proposito si porta ad esempio il bagno di brillantatura che, essendo altamente corrosivo, dispone addirittura di una vasca adiacente vuota, denominata "brillantatura esausta", dove travasare la soluzione in caso d'incidente.

L'immersione dei pezzi nelle vasche è completamente automatizzata: i pezzi vengono montati sulle apposite rastrelliere, che tramite dei *transporters* si spostano lungo una monorotaia sospesa sopra le vasche, il tutto pilotato da un *inverter*; tutti i movimenti sono regolati da un software: una volta inserito il codice del prodotto dall'operatore, la macchina gestisce autonomamente ogni passaggio della lavorazione, tempi di immersione

compresi. Sempre nell'ottica di evitare contaminazioni tra le vasche, queste strutture sono munite di una bacinella sul fondo per la raccolta dei liquidi che sgocciolano dai manufatti durante il trasporto da un bagno all'altro; tali liquidi sono poi inviati all'impianto chimico-fisico di depurazione.

2.2.2 Le vasche di processo

Si descrivono ora le diverse vasche di processo dell'impianto:

- Vasca di DECAPAGGIO: contiene una soluzione acida che consente di ammorbidire e conseguentemente rimuovere lo strato di ossido formatosi naturalmente sui pezzi di alluminio, per migliorare l'efficacia dei passaggi successivi.
- Vasca di SGRASSAGGIO: questo bagno, a pH basico (~ 9) e alla costante temperatura di 60°C (condizioni ottimali), è formato da tensioattivi e additivi in soluzione che permettono la rimozione dei residui di oli e grassi dovuti alle precedenti lavorazioni meccaniche
- Vasca di SATINATURA: in questa vasca, tramite l'aggiunta di additivi specifici e soda caustica, l'alluminio subisce un'aggressione controllata con lo scopo di opacizzare la superficie dei pezzi, e a volte eliminare piccole imperfezioni presenti in superficie. L'impianto in questione prevede per questo trattamento l'utilizzo di due vasche distinte: la prima operante a 60°C con una concentrazione di soda caustica più bassa, mentre la seconda operante a 80°C con una concentrazione di soda superiore. Durante il processo sia la densità che la viscosità del bagno satinante aumentano, a causa del passaggio in soluzione di idrossido di alluminio; un ulteriore inconveniente di questo bagno è rappresentato dalla formazione di schiume che tendono a tracimare, oltre alle incrostazioni dei sali di alluminio nelle tubature di scarico.
- Vasca di NEUTRALIZZAZIONE: contiene un bagno acido atto a sciogliere gli ossidi superficiali, non solubili in bagni alcalini, presenti sui manufatti, derivanti dal tipo di lega d'alluminio utilizzata. La soluzione presente in vasca è prevalentemente formata da acido nitrico e acido solforico in uguale quantità (precedentemente veniva usato solamente acido nitrico, ma questi innalzava la concentrazione di azoto nitrico allo scarico, rendendo più difficoltoso il trattamento del refluo).

- Vasca di BRILLANTATURA: la soluzione in vasca è costituita da tre acidi forti: acido nitrico, solforico e fosforico, presenti in quantità definite e quasi in assenza di acqua. La brillantatura serve principalmente per rendere brillante la superficie dei pezzi, grazie all'azione corrosiva della miscela di acidi (questi sciolgono selettivamente le punte delle asperità della superficie del manufatto). Il bagno lavora a circa 85°C, temperatura che viene mantenuta costante tramite una resistenza elettrica. La vasca è munita di un coperchio che si apre solo per l'immersione dei pezzi: questo a causa della pericolosità del suo contenuto e dei vapori che in essa si sviluppano; in questo modo vengono limitate le emissioni (costituite soprattutto da ossidi di azoto, NO_x), che sono recuperate da una cappa aspirante posta sopra la vasca e convogliate allo scrubber.
- Vasca di DEPATINANTE: contiene una soluzione acida, formata principalmente da acido nitrico; è impiegata per eliminare il film di rame presente sui pezzi dopo la brillantatura (dove i sali di rame vengono usati come catalizzatori) ed altri eventuali residui che potrebbero ridurre il gloss della superficie.
- Vasca di OSSIDAZIONE: è la vasca in cui avviene l'anodizzazione dell'alluminio; nel caso in questione Anodica Trevigiana S.p.A. è fornita di ben due vasche, funzionanti in parallelo, adibite a tale funzione, in quanto questo si manifesta come uno dei passaggi più lunghi dell'intero processo. L'elettrolita è costituito per il 15% da acido solforico, il cui obiettivo è rendere conduttore d'elettricità il bagno e corrodere parzialmente l'ossido che si forma per raggiungere una struttura porosa. Gli elettrodi, che garantiscono il fenomeno di elettrolisi base di tale processo, sono: l'anodo, costituito dai pezzi di alluminio da anodizzare, ed il catodo, costituito da lamelle ondulate, anche queste di alluminio opportunamente trattato, installate verticalmente alle pareti della vasca. Gli elettrodi vengono collegati tramite apposite barre porta-corrente ai raddrizzatori, che convertono la corrente, fornita dalla rete elettrica, da alternata a continua. Le dimensioni, i rapporti tra le superfici del catodo e dell'anodo e la loro disposizione spaziale in vasca, risultano essere parametri fondamentali nel determinare l'uniformità della densità di corrente in soluzione elettrolitica, responsabile dell'ottenimento di una struttura dell'ossido omogenea. Data l'esotermicità del processo, un altro parametro che non possiamo non tenere sotto controllo è la temperatura: per smaltire il calore prodottosi in soluzione per effetto Joule, quest'ultima viene pompata in uno scambiatore di calore a piastre, utilizzando

come liquido di raffreddamento acqua a 7°C, passata precedentemente attraverso un gruppo frigorifero.

- Vasche del COLORE: sono vasche contenenti soluzioni acquose di coloranti metallo-organici; la colorazione avviene mediante adsorbimento del colorante sulla parte esterna dei pori di ossido d'alluminio. Nell'impianto di Anodica Trevigiana S.p.A. sono presenti cinque vasche di colorazione.
- Vasca di FISSAGGIO: contiene una soluzione di acqua demineralizzata in cui viene sciolto un apposito tensioattivo che, idratando l'ossido, ne causa il rigonfiamento, andando così a sigillare i pori, chiudendo lo strato di ossido sottostante. Lo strato di boehmite (ossido idrato di alluminio) così formato, oltre ad aumentare la protezione della struttura, fissa il colore adsorbito in precedenza. Durante questa fase però si formano dei sali poco solubili che tendono a rimanere aderenti ai pezzi. Nell'impianto le vasche adibite a tale funzione sono due, e vengono mantenute ad una temperatura di circa 96-98°C.
- Vasca di ESSICCAZIONE: l'impianto è munito di due vasche di essiccazione: queste sono caratterizzate da una struttura chiusa in cui viene insufflata aria calda a 40÷50 °C, con la funzione di riscaldare i pezzi, così da far meglio aderire i tensioattivi del fissaggio e favorire l'evaporazione dell'acqua ancora presente sulla superficie. Dopo quest'ultimo trattamento i pezzi sono pronti per l'imballo.

Le vasche statiche sopra descritte sono intervallate dai corrispondenti bagni di risciacquo, nei quali i telai vengono immersi per essere lavati, per permettere il rilascio dei film di soluzione di processo rimasti adesi alla superficie. Vi sono poi vasche non adibite ad alcuna fase del processo, che si possono considerare vasche "di servizio".

Nell'impianto possiamo considerare vasche "di servizio" la vasca di "lavaggio tiepido", la "brillantatura esausta", precedentemente descritta, e il "lavaggio con traslatore".

La vasca di "lavaggio tiepido" è ubicata a valle della brillantatura: tale vasca altro non è che un lavaggio statico con acqua riscaldata; i pezzi brillantati vengono qui immersi e successivamente passano ad un secondo lavaggio con acqua corrente. Questo passaggio si rende necessario per trattenere la maggior parte dei trascinamenti di soluzione brillantante e non doverli così depurare: i reflui provenienti dalle vasche di brillantatura, brillantatura esausta e lavaggio tiepido vengono infatti smaltiti esternamente, a causa della loro elevata acidità.

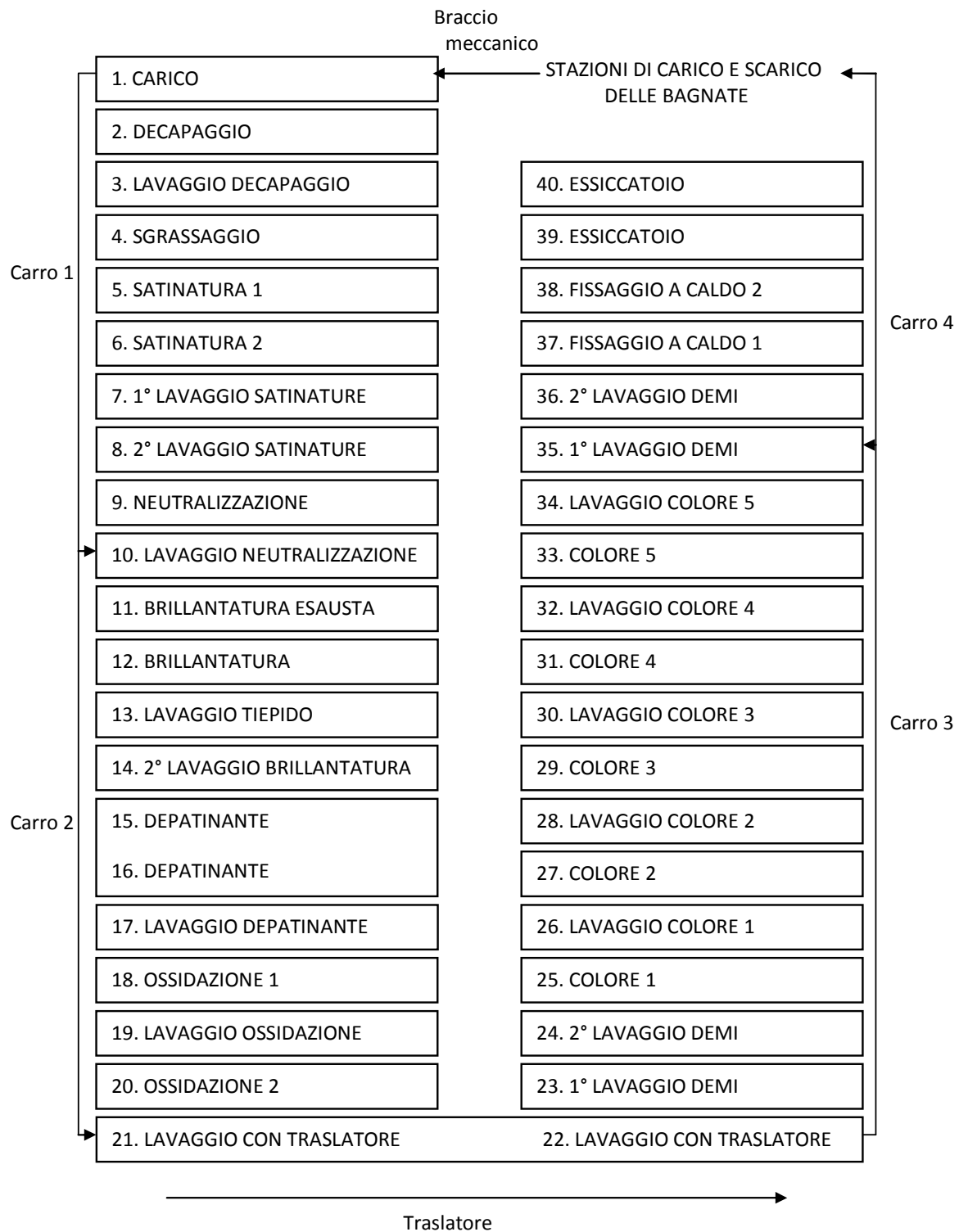


Figura 2.1 Schema dell'impianto di ossidazione di Anodica Trevigiana S.p.A.

La vasca di “lavaggio con traslatore” è semplicemente la vasca che funge da collegamento tra la linea tunnel e la linea colori: i pezzi infatti passano da una linea all’altra rimanendo immersi in acqua di lavaggio.

Importante ai fini dell’omogeneità delle finiture è la miscelazione delle soluzioni utilizzate: per evitare differenze nella finitura dei vari pezzi è infatti necessario che all’interno dei bagni non sia presente alcun gradiente di concentrazione e/o temperatura, che comprometterebbero l’uniformità dei trattamenti. La miscelazione viene quindi garantita dall’insufflazione di aria a bassa pressione e priva di olio, dal fondo della vasca, attraverso appositi distributori a tubo forato.

Nella vasca di brillantatura viene invece impiegata una miscelazione di tipo meccanico: la soluzione viene tenuta in agitazione grazie al movimento di una barra, azionata da opportuni bracci meccanici, e grazie al ricircolo realizzato con adeguati circuiti di by-pass. Inoltre, la stessa immersione delle rastrelliere in vasca dà luogo a turbolenze che partecipano ad annullare possibili gradienti.

Per adempiere alla funzione di lavaggio viene usata acqua di pozzo, prelevata da una falda sotterranea nei pressi dello stabilimento, oppure acqua demineralizzata, procurata attraverso due colonne, una anionica ed una cationica, di resine a scambio ionico alimentate con acqua di pozzo.

L’acqua di pozzo viene utilizzata per i risciacqui della linea tunnel, mentre la demineralizzata viene adoperata lungo la linea colori; dopo esseri usciti dal traslatore (alimentato con acqua di pozzo) i pezzi subiscono un doppio lavaggio in controcorrente con acqua demineralizzata, mentre in seguito alla colorazione i lavaggi vengono nuovamente effettuati con acqua di pozzo; infine, prima del fissaggio, i pezzi sono sottoposti nuovamente ad un doppio lavaggio con acqua demineralizzata.

La distinzione tra acqua di pozzo e demineralizzata si ripresenta anche nella preparazione delle soluzioni di processo: per i fissaggi, le colorazioni e le vasche della soda viene utilizzata l’acqua demineralizzata.

2.2.3 Sistemi di controllo dei parametri

L’obiettivo di Anodica Trevigiana s.p.a. è quello di raggiungere un sempre più elevato livello di automatismo così da garantire un maggior grado di riproducibilità delle finiture ed incrementare la qualità della produzione.

L'impianto di anodizzazione è completamente gestito da un Controllore Logico Programmabile (P.L.C.) che, mediante appropriati sistemi elettrici e pneumatici, comunica con i diversi componenti dell'impianto per garantirne il regolare funzionamento e controllare i diversi parametri. Fondamentalmente il compito del P.L.C. è quello di controllare e garantire la movimentazione delle rastrelliere e la loro immersione nelle varie vasche secondo i cicli e i tempi stabiliti: per fare ciò le indicazioni relative ad ogni prodotto vengono inserite nella memoria del computer e selezionate di volta in volta dall'operatore, grazie all'introduzione del codice specifico del prodotto al momento dell'inserimento in impianto delle rastrelliere con i pezzi.

Con il medesimo sistema si regolano i dosaggi automatici dei reintegri in alcune vasche, assicurando un corretto funzionamento.

Un controllo automatico di tutta la struttura è importante per il corretto funzionamento del processo, in quanto permette di monitorare le variabili significative coinvolte e stabilizza i parametri.

Un simile controllo è rilevante anche per quanto riguarda la sicurezza dell'impianto: questa è infatti garantita mediante l'accensione di allarmi che avvisano il personale, oltre alla presenza di sistemi che impediscono lo svilupparsi di situazioni pericolose.

Il sistema P.L.C. ha la funzione di mettere in comunicazione le tante unità remote presenti, ovvero deve effettuare una connessione tra i sensori e gli attuatori presenti nell'impianto: questa coordinazione viene realizzata tramite un software appositamente elaborato.

Con questo sistema si possono tenere sotto controllo diversi parametri di processo come la temperatura, il livello di liquido in vasca, la densità di corrente per l'anodizzazione ed il pH della soluzione; così facendo tutti i parametri possono essere gestiti tranquillamente dagli operatori attraverso l'utilizzo del computer.

Un puntuale controllo dei parametri risulta necessario per ottenere prodotti di qualità e garantire la riproducibilità nel tempo del processo.

Vengono ora riportati i metodi di controllo dei parametri principali.

- Temperatura: questo parametro è presente in ogni bagno, e il suo controllo risulta fondamentale per lo svolgersi corretto del processo; a questo scopo vengono utilizzati una serie di sensori che inviano segnali al P.L.C. , sulla base dei quali il sistema attiva i riscaldatori elettrici o i gruppi frigoriferi a seconda delle esigenze.

Il sistema di termoregolazione così tarato permette di impostare due soglie di allarme differenti : quando il valore rilevato dal sensore si scosta oltre un certo

livello da quello ottimale si ha l'avviamento o lo spegnimento della resistenza; questo metodo non assicura il raggiungimento e poi mantenimento della temperatura inizialmente impostata, a causa dell'inerzia del processo dovuta alle capacità termiche e alle resistenze alla trasmissione del calore, provocando una continua oscillazione dei parametri, la cui ampiezza è però così ridotta da non influire sul risultato finale.

- Livello della soluzione: nelle vasche sono presenti dei sensori a resistenza che attivano degli allarmi per avvisare gli operatori del possibile pericolo di fuoriuscita delle soluzioni, ma non è presente nessun sistema di regolazione automatica o blocco dei dosaggi automatici nel caso di superamento del livello massimo. Inoltre la maggior parte delle vasche non è munita di un sistema di sfioro del liquido.
- Composizione della soluzione e pH: non sono parametri che vengono controllati in automatico, le loro analisi richiedono l'intervento manuale degli operatori che analizzano i campioni raccolti di volta in volta: questa procedura comporta tempi di intervento più lunghi e una minore standardizzazione dei risultati, ma i risultati ottenuti ai fini della produzione risultano tuttavia accettabili.

Capitolo 3

SPC e carta di controllo EWMA

3.1 SPC e variabilità nei processi produttivi

Per garantire i propri prodotti ogni azienda si preoccupa di mantenere efficiente e migliorare il proprio sistema di gestione e controllo della qualità: tali migliorie sono rivolte a soddisfare sempre più le richieste e le aspettative del cliente. In alcuni casi è il cliente stesso a pretendere informazioni in tal proposito ed è compito dell'azienda fornire questi dati, per dimostrare la propria professionalità e i propri standard di lavoro, in modo che il possibile acquirente possa scegliere a chi affidarsi con consapevolezza.

Un qualsiasi processo produttivo, per potersi definire efficiente, dovrebbe essere in grado di realizzare prodotti tutti con le medesime caratteristiche richieste, ovvero dovrebbe essere un processo stabile e ripetibile; purtroppo sappiamo che questo non è possibile: anche negli impianti più tecnologicamente avanzati i pezzi lavorati non sono mai perfettamente identici tra loro.

La produzione è quindi soggetta ad una certa variabilità rispetto al suo valore di riferimento a causa di alcuni fattori che possono essere casuali o specifici: i primi sono irrilevanti, e non determinano degenerazioni del processo, mentre i secondi hanno cause ben precise e portano a prodotti non conformi.

La conformità dei prodotti viene stabilita attraverso i limiti di specifica, fissati a priori all'inizio della produzione, indipendentemente dal comportamento del processo; questi limiti rappresentano la soglia che una determinata caratteristica del prodotto non deve mai superare, altrimenti l'articolo diventa uno scarto.

Per migliorare la qualità del processo si deve minimizzare la variabilità, e si devono individuare ed eliminare i fattori specifici: per fare questo è necessario applicare un controllo statistico di processo (SPC, *Statistical Process Control*).

L'SPC è per l'appunto un metodo statistico che permette di monitorare un processo attraverso vari strumenti, quali istogrammi, grafici, diagrammi, fogli di controllo, con

l'obiettivo di esaminare il processo per individuarne i problemi e ipotizzare procedure per risolvere i medesimi.

Quando ci si appresta ad applicare l'SPC ad un processo è prima doveroso valutare il costo dell'impiego di tale procedura: bisogna confrontare le perdite economiche dovute al continuo produrre scarti rispetto ai costi da sostenere per avviare un controllo statistico, e da questo trarre le dovute conclusioni su che cosa sia più conveniente.

Quando la variabilità si mantiene costante, o comunque i valori campionati si collocano entro i limiti di accettabilità, il processo può dirsi *in controllo*, e non serve nessun intervento; al contrario quando i campioni cominciano ad uscire dai limiti questo è sintomo di qualcosa che non va e il processo viene definito *fuori controllo*.

Un ottimo strumento per il controllo statistico di processo risultano essere le carte di controllo, introdotte negli anni venti da Shewhart e presenti in più tipologie a seconda delle necessità di utilizzo: queste carte, partendo da rilevazioni campionarie, mostrano la variazione dell'attributo considerato rispetto ai vari campioni raccolti.

Tale variazione viene riportata in un grafico dove il suo andamento viene confrontato con il valore ideale che dovrebbe assumere la caratteristica in questione (CL, *central limit*; limite centrale), nonché il suo valore medio, e con i limiti di controllo superiore ed inferiore (UCL, *upper control limit*; LCL, *lower control limit*), fondamentali, in quanto è il loro superamento a determinare la fuoriuscita del processo dallo stato di controllo.

Come precedentemente riferito, esistono svariate tipologie di carte di controllo, a seconda del tipo di dati disponibili e della loro quantità: le distribuzioni di dati si distinguono in distribuzioni continue e discrete, queste ultime vengono rappresentate attraverso carte per attributi, le prime mediante carte per variabili. Il nostro studio si è concentrato sulle carte per variabili, data la tipologia di dati analizzati durante l'esperienza.

La presente trattazione si concentra sul disegno e l'uso della carta di controllo a medie mobili pesate esponenzialmente EWMA (*Exponentially Weighted Moving Average*).

3.2 La carta EWMA

La carta EWMA rappresenta un metodo efficace di analisi del processo quando l'obiettivo è quello di rilevare salti di limitata entità, per i quali la carta si dimostra più sensibile di quella di Shewhart; l'EWMA è solitamente utilizzata quando abbiamo a disposizione singole osservazioni, e perciò non potremmo usare una semplice carta x-R,

la quale necessiterebbe di gruppi razionali ognuno composto da più campioni. L'utilizzo di una carta EWMA non è inoltre vincolato alla normalizzazione dei dati, che d'altronde trasformandosi in medie ponderate di tutte le passate osservazioni non risultano più indipendenti tra loro, ma correlati.

3.2.1 Costruzione della carta EWMA

La prima cosa da stabilire per un corretto utilizzo della carta è l'ARL (*Average Run Length*), ovvero il numero medio di campioni che devono essere esaminati prima di riscontrare un'anomalia nel processo; da questo valore dipendono due parametri fondamentali per la costruzione della carta: L, il multiplo della deviazione standard, utilizzato per il calcolo dei limiti, e λ , il fattore di liscio.

Questa coppia di parametri deve essere scelta, mediante apposite tabelle, tale che il numero di campioni sia elevato in caso di processo in controllo, per minimizzare possibili falsi allarmi, mentre sia il più ridotta possibile nel caso di irregolarità che portino il processo fuori controllo, così da poter intervenire tempestivamente. L e λ sono interdipendenti e ne esistono infinite combinazioni, ma entro dei limiti specifici: il fattore di liscio è sempre un numero compreso tra zero e uno (anche se raramente vengono usati valori esterni all'intervallo 0,05-0,25), mentre L è quasi sempre uguale a 3, od oscilla tra 2,6 e 2,8 per valori di λ molto piccoli ($\lambda \leq 0,1$).

La costante di liscio regola il peso che devono avere le misurazioni passate sulla corrente: più il valore di λ è basso, più la carta darà peso alle informazioni passate, e sarà più sensibile ai piccoli scostamenti.

Altri due valori che si devono conoscere prima di intraprendere il disegno della carta sono la deviazione standard σ ed il valore di riferimento μ_0 , valore che il processo dovrebbe assumere se ideale.

Determinati tutti questi parametri è possibile disegnare la carta.

Il valore della statistica EWMA si definisce come:

$$z_i = \lambda x_i + (1-\lambda)z_{i-1} \quad (3.1)$$

dove x_i rappresenta il valore ricavato dalle analisi e λ il fattore di liscio.

Per calcolare il peso della prima misurazione il valore iniziale viene posto uguale al valore di riferimento, ovvero

$$z_0 = \mu_0 \quad (3.2)$$

Qualora μ_0 fosse incognito, z_0 va sostituito con una media di dati osservati precedentemente.

Se le osservazioni x_i sono determinazioni di variabili casuali indipendenti di varianza comune σ^2 , la varianza z_i è pari a

$$\sigma_{z_i}^2 = \sigma^2 \left(\frac{\lambda}{2-\lambda} \right) [1 - (1-\lambda)^{2i}] \quad (3.3)$$

Che all'aumentare del numero di campioni tenderà ad assumere un valore costante pari a

$$\sigma_{z_i}^2 = \sigma^2 \left(\frac{\lambda}{2-\lambda} \right) \quad (3.4)$$

Poiché per $i \rightarrow \infty$, $[1 - (1-\lambda)^{2i}]$ si avvicina sempre più all'unità.

La carta risulta inutilizzabile se non vengono però tracciati i limiti di controllo e il limite centrale:

$$UCL = \mu_0 + L\sigma \sqrt{\frac{\lambda}{(2-\lambda)}} [1 - (1-\lambda)^{2i}] \quad (3.5)$$

$$CL = \mu_0 \quad (3.6)$$

$$LCL = \mu_0 - L\sigma \sqrt{\frac{\lambda}{(2-\lambda)}} [1 - (1-\lambda)^{2i}] \quad (3.7)$$

Nel caso in cui al posto di singole misurazioni vengano usati gruppi razionali di maggiore ampiezza x_i va sostituito con il suo valore medio \bar{x}_i e anche la deviazione standard va ricalcolata di conseguenza, diventando

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (3.8)$$

Si riporta ora un esempio di carta di controllo EWMA applicato a una serie di misurazioni ripreso da Montgomery (2000), ove sono stati posti $L = 2,7$ e $\lambda = 0,10$; con valore di riferimento $\mu_0 = 10$ e deviazione standard $\sigma = 1$. Nella prima colonna vengono riportate le misurazioni sperimentali effettuate, mentre nelle colonne successive sono riportati i dati elaborati da quelli di partenza per la costruzione della curva EWMA e dei suoi limiti di controllo.

In Figura 3.1 si può osservare la carta di controllo appena costruita: la carta mostra un andamento regolare fino alla ventisettesima misurazione, poi si denota una situazione di fuori controllo, che segnala il presentarsi di un problema all'interno del processo.

Tabella 3.1 Esempio di calcoli per una carta EWMA.

x	z	UCL	LCL
9,45	9,945	10,271	9,729
7,99	9,750	10,365	9,635
9,29	9,704	10,425	9,575
11,66	9,899	10,469	9,531
12,16	10,125	10,502	9,498
10,18	10,131	10,527	9,473
8,04	9,922	10,546	9,454
11,46	10,076	10,561	9,439
9,2	9,988	10,573	9,427
10,34	10,023	10,583	9,417
9,03	9,924	10,590	9,410
11,47	10,078	10,596	9,404
10,51	10,122	10,601	9,399
9,4	10,049	10,605	9,395
10,08	10,053	10,608	9,392
9,37	9,984	10,611	9,389
10,62	10,048	10,613	9,387
10,31	10,074	10,615	9,385
8,52	9,919	10,616	9,384
10,84	10,011	10,617	9,383
10,9	10,100	10,618	9,382
9,33	10,023	10,619	9,381
12,29	10,249	10,619	9,381
11,5	10,375	10,620	9,380
10,6	10,397	10,620	9,380
11,08	10,465	10,620	9,380
10,38	10,457	10,621	9,379
11,62	10,573	10,621	9,379
11,31	10,647	10,621	9,379
10,52	10,634	10,621	9,379

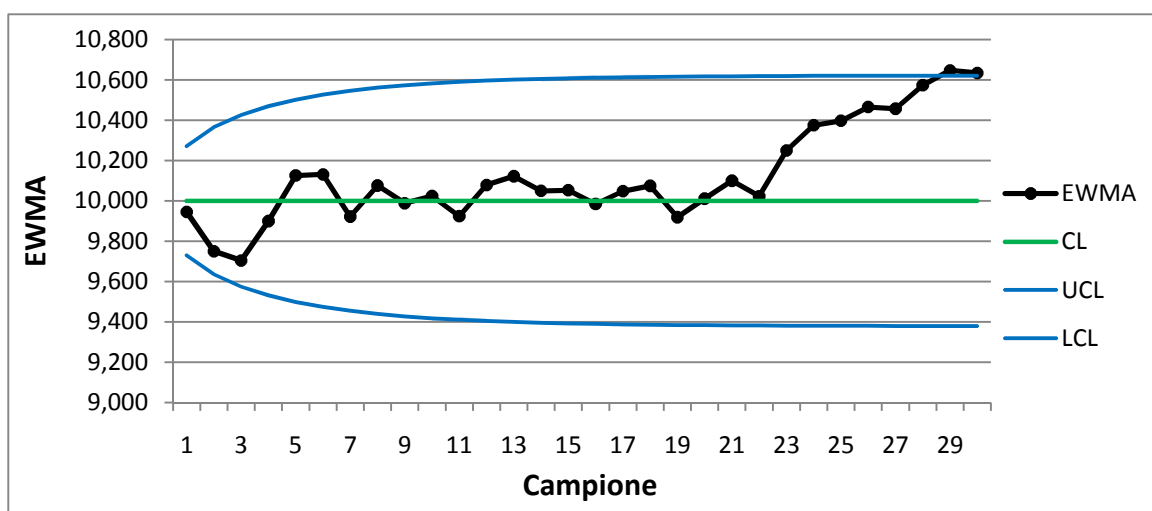


Figura 3.1 Carta EWMA relativa ai dati in Tabella 3.1.

3.2.2. Osservazione della carta EWMA

Tracciato il grafico, sono doverose delle osservazioni critiche rispetto all'andamento della carta, atte a evidenziare possibili andamenti anomali e nell'ottica di apportare delle migliorie al processo; la carta deve essere attentamente esaminata, in quanto sintomo di situazioni fuori controllo non sono soltanto fuoriuscite dell'EWMA dai limiti di controllo, ma anche altri comportamenti che denotino un'evoluzione non casuale nel susseguirsi dei punti. A riguardo nel tempo sono state stilate diverse regole che permettono di riconoscere tali anomalie, anche se si ricorda che devono essere usate con cautela, onde evitare il proliferare di falsi allarmi.

3.2.3 Regole di sensibilità per le carte di controllo

Perché una carta di controllo possa essere definita sotto controllo i suoi punti devono essere caratterizzati dal seguire una distribuzione casuale secondo un modello probabilistico definito; nel momento in cui riusciamo a rintracciare una correlazione nell'andamento dei punti della carta dobbiamo sospettare la presenza di un'anomalia all'interno del nostro processo.

Il processo è da considerarsi fuori controllo se:

1. Un punto cade al di fuori dei limiti di 3-sigma;
2. Due punti su tre consecutivi cadono oltre i limiti di sorveglianza posizionati a 2-sigma;
3. Quattro punti su cinque consecutivi cadono oltre la distanza di 1-sigma dalla linea centrale;

4. Otto punti consecutivi cadono tutti dalla stessa parte della linea centrale;
5. Sei punti consecutivi sono in ordine crescente o decrescente;
6. Quindici punti consecutivi sono compresi nella zona delimitata da ± 1 -sigma (sia sopra che sotto la linea centrale);
7. Quattordici punti consecutivi si alternano a zig-zag;
8. Otto punti consecutivi si alternano intorno alla linea centrale ma nessuno è nella zona delimitata da ± 1 -sigma;
9. Si manifesta un comportamento non casuale dei dati;
10. Uno o più punti si posizionano vicino ai limiti di sorveglianza e di controllo.

N.B. le prime quattro indicazioni della lista, dette anche Regole della Western Electric, sono da applicarsi solo ad una parte della carta di controllo, o sopra o sotto la media.

Capitolo 4

Parte sperimentale

4.1 Metodologie di analisi

Vasca depatinante: analisi della concentrazione di acido solforico.

Dopo che un campione di soluzione viene manualmente prelevato dall'operatore a bordo vasca, una quantità nota di questo viene diluita in acqua distillata e la concentrazione di acido solforico si determina attraverso una titolazione con soda caustica, mediante l'uso di fenolftaleina come indicatore, dopo l'aggiunta in soluzione di fluoruro di potassio, il quale viene utilizzato per abbattere l'alluminio.

La quantità di soda caustica utilizzata moltiplicata per una determinata costante restituisce la concentrazione di acido cercata.

Vasca di satinatura: analisi della concentrazione di soda caustica e alluminato di sodio.

L'operazione di campionamento viene sempre svolta manualmente dall'operatore; la quantità di campione prelevata per l'analisi subisce una doppia diluizione ed in seguito viene aggiunta nel matraccio una soluzione di sodio gluconato e cloruro di bario, insieme ad alcune gocce di fenolftaleina. Si procede ora alla titolazione della soluzione così ottenuta tramite acido cloridrico: dopo aver fatto scomparire il colore fucsia una prima volta, viene aggiunto un cucchiaino di fluoruro di potassio, a cui segue una seconda titolazione.

La quantità di acido cloridrico necessaria per la prima titolazione serve per calcolare la concentrazione di alluminato di sodio; per determinare la concentrazione di soda invece sono necessarie entrambe le misurazioni.

Vasca di ossidazione: analisi della concentrazione di acido solforico e di alluminio.

Dopo il prelievo del campione, una quantità nota di soluzione viene diluita in due beute: nella prima viene aggiunta solamente qualche goccia di fenolftaleina, mentre nella seconda viene versato anche del fluoruro di potassio; entrambe le soluzioni vengono poi titolate con soda caustica: la soda utilizzata per titolare la soluzione con il fluoruro di

potassio, moltiplicata per una costante, restituisce la concentrazione di acido solforico nel bagno ossidante, mentre per ottenere la concentrazione di alluminio bisogna calcolare la differenza tra la quantità di soda necessaria per la prima titolazione rispetto alla seconda, sempre moltiplicata per una costante opportuna.

Le costanti numeriche utilizzate in queste operazioni sono frutto di equazioni stechiometriche, che vengono riassunte nel valore utilizzato per il calcolo.

Dopo aver studiato come applicare il controllo statistico ad un processo, mediante l'utilizzo di una carta di controllo EWMA, si è provato ad applicare quanto dedotto ad una serie di dati già a disposizione. L'azienda non aveva mai applicato prima alcun tipo di controllo simile, perlomeno per quanto riguarda l'impianto di anodizzazione, così obiettivo primario è stato vedere innanzitutto come si muoveva il processo in generale; finalità di quest'anno, ormai al termine, è un controllo più grossolano dei parametri, verificando l'esattezza delle possibili correzioni da adottare in caso di degenerazioni del processo, in modo da avere una carta più precisa e rigorosa da utilizzare l'anno seguente. È doveroso comunque specificare che applicare l'SPC a delle vasche di processo e non ai prodotti finiti è sicuramente più complicato: quando si valutano i pezzi finiti si analizza una caratteristica fisica, quantificabile, e il pezzo è o "buono" o "scarto". Nel valutare la variazione dei parametri in vasca la faccenda si complica: alla "costruzione del bagno perfetto" concorrono più parametri, a volte correlati tra loro, e non è detto che nonostante alcuni parametri siano fuori controllo poi il prodotto finito sia necessariamente da scartare.

Molte volte un dato parametro non ha veramente due limiti "da rispettare", ma solo quello inferiore, perciò se la sua presenza è troppo abbondante in vasca il manufatto immerso non viene condizionato da ciò, anche se c'è uno spreco di prodotto, che ha ripercussioni economiche (e di impatto ambientale).

Certo è che più si riesce a far tendere i parametri ad un valore costante, più il processo risulterà riproducibile e minore sarà il numero di pezzi non idonei che usciranno dalla vasca.

4.2 Le carte di controllo EWMA

4.2.1 Costruzione delle carte

Sono stati raccolti tutti i dati del 2010 al momento presenti, e da questi sono state tracciate le carte EWMA per ogni parametro.

Prima di tutto sono stati assegnati i valori di λ , σ ed L , cioè del fattore di lisciamento, della deviazione standard e del multiplo per cui moltiplicare la deviazione standard stessa, definiti nel paragrafo 3.2.1.

Date le forti oscillazioni a volte riscontrate nella misurazione dei parametri, si è optato per una coppia di valori L e λ tale da essere più sensibile a grossi scostamenti, e meno ai piccoli, con l'obiettivo in futuro di diventare più precisi nel momento in cui il processo risulterà più stabile.

Si è impostato il medesimo valore di L e λ per ogni parametro, ovvero: $\lambda = 0,25$ ed $L = 3$.

Quando però il procedimento sarà ben avviato si potrà personalizzare ogni carta; sarà opportuno mantenere questi valori per i bagni che presentano ancora un comportamento incerto, mentre dove i parametri si saranno maggiormente stabilizzati si potrà optare per una riduzione dei due valori.

Con questa coppia di valori si è sensibili ad un salto dalla media di 3-sigma dopo 2,3 campioni (Montgomery, 2000).

Per quanto riguarda la deviazione standard σ , il suo calcolo è stato impostato in modo da essere aggiornato ogni qualvolta venga aggiunta una nuova analisi a quelle già tabulate; in questo modo più il processo ridurrà l'entità delle oscillazioni, più la carta risulterà sensibile a scostamenti più ridotti, e viceversa.

4.2.2 Determinazione delle correzioni da apportare

Quando la curva EWMA si muove all'interno dei limiti di controllo è necessario intervenire solo quando alcuni punti cadono fuori da tali limiti: a seconda dell'entità della deviazione dal valore di riferimento, deve essere calcolata un'opportuna modifica da fare al processo, tramite una formula adeguata, a seconda che il valore sia troppo alto o troppo basso.

Determinare l'entità di questi interventi è molto importante, in quanto correzioni troppo approssimative produrrebbero solo ulteriori sbalzi dei parametri, deteriorando il bagno della vasca.

Le formule utilizzate sono tutte di tipo lineare ed in linea di massima prevedono di moltiplicare lo scostamento dal valore medio per un'appropriata costante, che al suo interno riassume dati quali la portata delle pompe, la pressione usata, la concentrazione dei prodotti utilizzati per i dosaggi ecc.

Questo valore può essere calcolato in due modi: sperimentalmente o teoricamente.

Trovare la costante sperimentalmente significa effettuare numerose analisi facendo aggiunte note di reattivi in vasca, elaborare i dati raccolti ed interpolarli. In altri casi si usano i dati analitici disponibili. In ogni caso si è dovuto affidarsi alle informazioni fornite dai rivenditori per quanto riguarda le caratteristiche dei prodotti acquistati.

Ottenute queste indicazioni, è necessario dare il via ad una serie di ulteriori analisi per verificare la loro attendibilità e all'evenienza apportare le modifiche più consone; ciò è possibile grazie alla presenza in impianto di una piccola zona adibita a laboratorio, dove le analisi vengono periodicamente svolte dagli stessi operatori.

Una volta appurato che le correzioni siano adeguate, queste vengono inserite in un computer, che le calcola in automatico e restituisce all'operatore il tipo di manovra da svolgere ed in quale entità.

E' doveroso però prestare attenzione alla manovra che il calcolatore ci suggerisce di compiere, in quanto, soprattutto se le variazioni sono di un certo spessore, la stessa può essere irrealizzabile nella realtà, anche rispetto ai bisogni della produzione.

4.2.3 Osservazione delle carte: problemi, obiettivi primari e interventi di base

Dopo la realizzazione delle carte, queste sono state attentamente studiate una ad una per valutare il loro andamento generale: la stragrande maggioranza delle carte EWMA è risultata avere situazioni di fuori controllo sparse e si presentavano svariati andamenti anomali all'interno dei limiti di controllo, che evidenziavano sicuramente un'assenza di casualità, al contrario di come avrebbe dovuto essere. Un ulteriore problema era anche rappresentato dal fatto che i limiti di controllo calcolati erano abbastanza ampi, a volte talmente aperti da contenere al loro interno i limiti di specifica (vedi paragrafo 3.1) , il che non poteva essere accettabile.

Causa di quest'ultimo problema è la deviazione standard del parametro in questione: forti oscillazioni del processo, anche sporadiche, amplificano il valore di sigma, aprendo i limiti di controllo. Con dei limiti di controllo eccessivamente ampi la carta perde in

efficacia, non segnalando allarmi per valori che troppo si distaccano dal valore di riferimento, e talvolta addirittura sono fuori dai limiti di tolleranza imposti a monte.

Alcuni dei comportamenti anomali possono invece essere giustificati pensando che alcuni problemi da risolvere erano già stati identificati in precedenza, perciò la presenza di serie di punti che crescono linearmente, o viceversa decrescono, è da riconoscere come la volontà dell'operatore di aumentare, o diminuire, ad esempio la concentrazione di una sostanza in vasca, cambiando i dosaggi predefiniti.

In alcuni bagni inoltre, nel corso dell'anno è stato cambiato il valore di riferimento del parametro studiato, ed i limiti di controllo tracciati risentono di questo salto di media a livello di deviazione standard, e risultano perciò troppo ampi.

Date le numerose imperfezioni che affliggevano le carte di controllo in questione, risultava inutile, se non controproducente, continuare ad utilizzare le medesime carte di controllo sviluppate adoperando i dati passati, quando le analisi non erano correlate ad una serie di correzioni prestabilite: l'ampiezza dei limiti di controllo e il peso di forti oscillazioni precedenti avrebbe falsato i dati attuali.

Sono quindi state costruite delle nuove carte a partire dal momento in cui la nuova procedura di analisi-correzione è stata applicata.

Quando una modifica si dimostra necessaria l'operatore deve intervenire tempestivamente e, a correzione conclusa, effettuare una nuova analisi per verificare il successo del suo intervento. Alcune volte è auspicabile un'analisi anche mentre l'azione correttiva è in atto, in quanto certe modifiche si possono svolgere in un arco di tempo superiore anche alle ventiquattro ore; una verifica intermedia è utile ai fini di monitorare come si sta evolvendo il processo ed inoltre funge da controllo per l'attendibilità della formula di correzione.

Qualora le modifiche segnalate risultassero inutili al fine di migliorare il processo, l'operatore deve porsi delle domande ed indagare a monte del bagno in questione: i problemi possono essere di varia natura, dall'errore umano a difetti delle attrezzature, che possono comportare ad esempio cambiamenti nella portata della pompa, nella pressione esercitata dalla stessa od altro.

Dal punto di vista delle osservazioni sulla carta, bisogna sottolineare che ovviamente ogni qualvolta i parametri vengano aggiustati dopo il presentarsi di una situazione fuori controllo la misurazione successiva non riporta il valore perfettamente allo stato di riferimento, questo dipende dal peso delle misurazioni precedenti, collegate alla misurazione attuale dal fattore di lisciamiento.

4.3 Parametri studiati

Vengono di seguito elencati i parametri monitorati tramite la carta EWMA nelle varie vasche dell'impianto di anodizzazione; ovviamente in ogni bagno è stata sempre tenuta sotto controllo anche la temperatura, che però non è stata riportata su di una carta di controllo date le sue minime oscillazioni, controllate grazie a sensori appositi.

Vasca di sgrassaggio: concentrazione di sgrassante.

Vasca di satinatura: concentrazione di alluminato di sodio e di soda caustica.

Vasca di neutralizzazione: concentrazione di acido solforico e di additivo.

Vasca di brillantatura: densità, concentrazione di acido nitrico e concentrazione di alluminio.

Vasca depatinante: concentrazione di acido solforico e di depatinante.

Vasca di ossidazione: concentrazione di acido solforico e di alluminio.

Vasca di colorazione: pH e concentrazione di colorante (più la percentuale di ossalati nella vasca del colore giallo).

Vasca di fissaggio: pH.

In totale sono stati monitorati ventisette parametri.

Dato il vasto numero di parametri analizzati, si riportano nella presente discussione solo alcune delle carte di controllo realizzate: in particolar modo vengono illustrate le carte riguardanti i parametri su cui lo studio si è maggiormente concentrato, scelte anche a seconda del tempo a disposizione e delle possibilità dell'impianto.

4.3.1 Vasca depatinante: concentrazione di acido solforico

Due sono i parametri monitorati all'interno della vasca depatinante: la concentrazione di acido solforico e quella di additivo, una sostanza ossidante che funge da inibitore di corrosione.

L'attenzione rivolta a questa vasca sarà incentrata solamente sullo studio della variazione di concentrazione dell'acido solforico, poiché nel periodo di studio non era disponibile il reattivo depatinante.

Il valore di riferimento per la concentrazione dell'acido solforico è 150 g/l; se la concentrazione di acido solforico è inferiore a 130 g/l viene considerata troppo bassa, può causare corrosione del materiale e sui pezzi si formano segni che assomigliano a piccoli graffi, il che rappresenta un difetto del pezzo. Al contrario, se la concentrazione di acido è superiore a 170 g/l, questo è presente in quantità eccessiva, il che non causa difetti nei

pezzi immersi, ma determina uno spreco di prodotto e un maggiore spessore del film aderente al pezzo che poi deve essere lavato, aumentando così la quantità dei reflui.

In precedenza il valore di riferimento di tale parametro era stato fissato a 60 g/l, perciò il continuo andamento crescente della carta di controllo, Figura 4.1, dall'inizio dell'anno in poi, è da interpretarsi non come un'anomalia del processo, ma come il risultato di alcuni interventi di modifica dei dosaggi per correggere la concentrazione di acido e portarla a 150 g/l: l'intervento in vasca non ha dato un risultato immediato, ma ha portato ad un lento aumento della concentrazione di acido.

Poiché i dati passati falsavano la costruzione dei limiti di controllo, la carta è stata "tagliata", ovvero interrotta; una nuova carta di controllo è stata avviata, e le correzioni che essa indicava sono state immediatamente applicate ai dati attuali, subito dopo la loro registrazione.

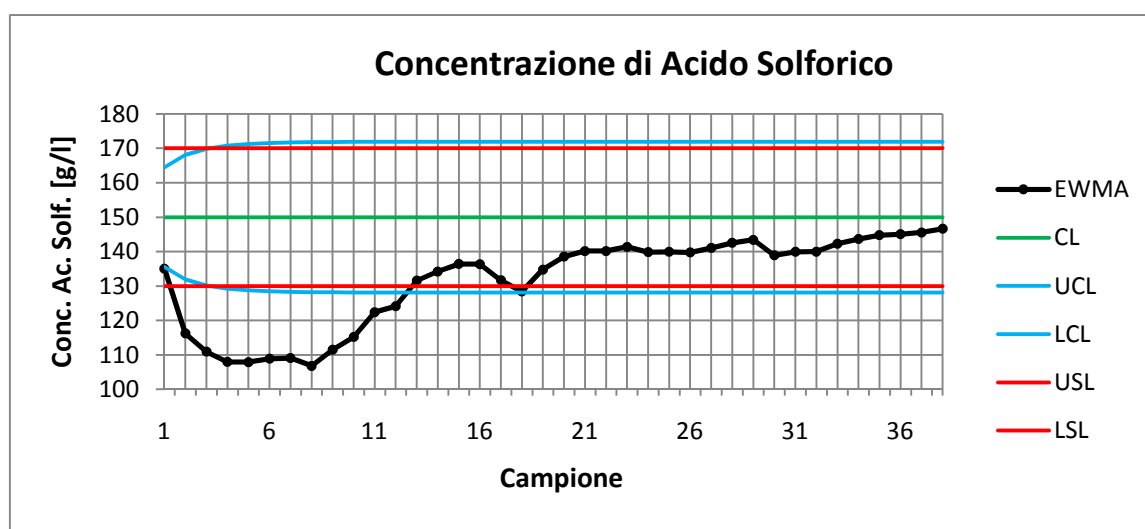


Figura 4.1 Concentrazione di Acido Solforico nella vasca depatinante prima dell'applicazione del controllo statistico di processo.

La carta EWMA si è subito dimostrata più realistica, Figura 4.2, in quanto i limiti di controllo si presentano ora interni ai limiti di specifica e si nota come l'andamento del parametro sia ora molto meno fluttuante; inizialmente l'andamento risulta ancora non casuale e linearmente crescente in quanto i primi dati raccolti restituivano ancora valori della concentrazione troppo bassi, e sono state necessarie piccole correzioni per aumentare la quantità di acido solforico.

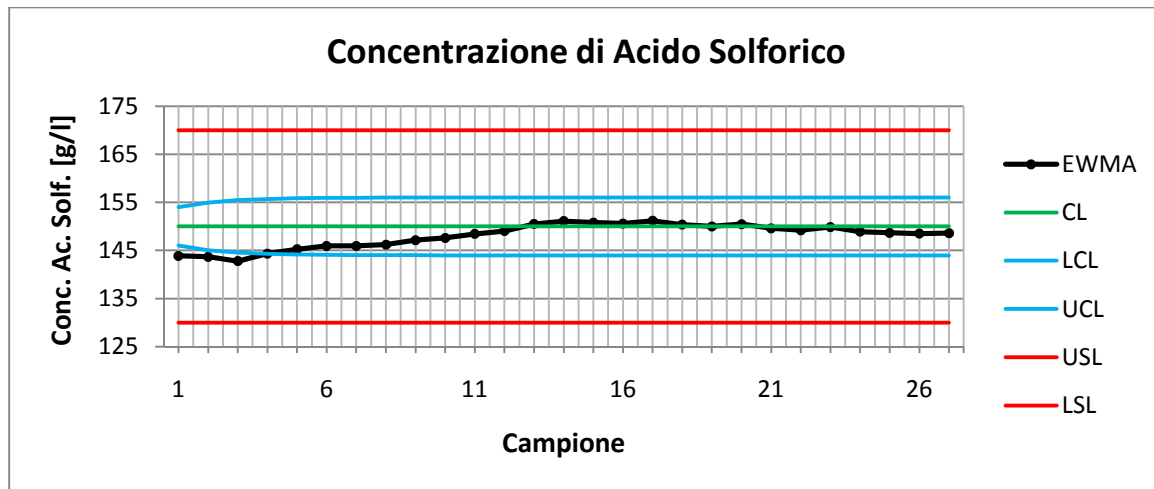


Figura 4.2 Concentrazione di Acido Solforico nella vasca deproteinante dopo una prima applicazione del controllo statistico di processo.

Una nuova carta di controllo, Figura 4.3, è quindi stata iniziata dal momento in cui la concentrazione di acido solforico era tornata al valore di riferimento 150 g/l.

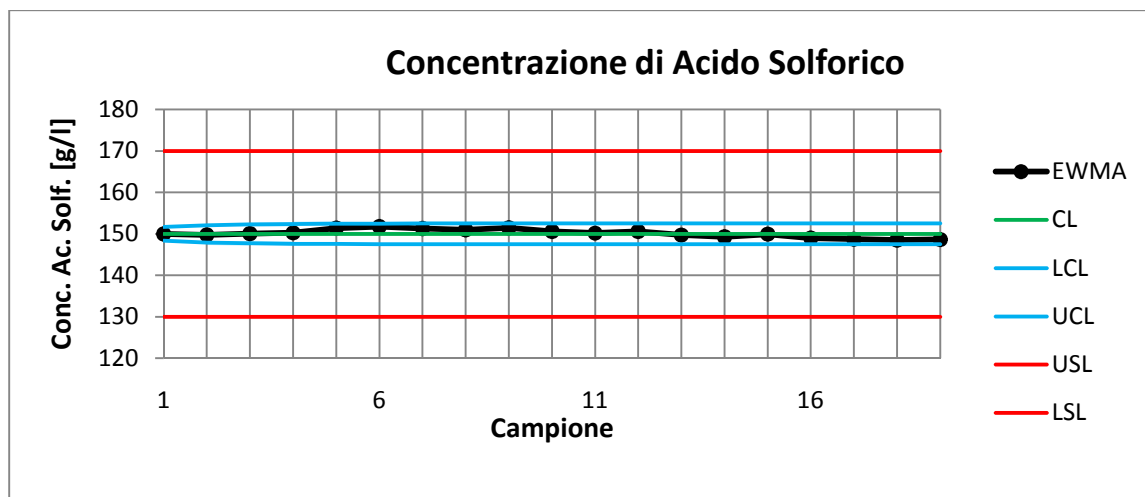


Figura 4.3 Concentrazione di Acido Solforico nella vasca deproteinante dopo l'applicazione del controllo statistico di processo.

Le correzioni riguardanti questo parametro sono molto semplici: in caso di mancanza viene aggiunto dell'acido, il cui dosaggio si misura in numero di secondi durante i quali la valvola di dosaggio resta aperta; in caso di eccesso di acido il dosaggio automatico viene stoppato per un tempo corrispondente al passaggio in vasca di una determinata quantità di barre (rastrelliere con i manufatti).

Durante il periodo di studio questo parametro è stato misurato due volte al giorno, al mattino e nel tardo pomeriggio; visto che il suo andamento risulta abbastanza costante e

con fluttuazioni minime rispetto al valore di riferimento, la frequenza di campionamento può essere diminuita.

4.3.2 Vasca di satinatura 1: concentrazione di soda caustica e alluminato di sodio

Nella vasca di satinatura vengono tenute sotto controllo la concentrazione di soda caustica (NaOH) e quella di alluminato di sodio (NaAlO₂).

I due parametri non variano indipendentemente l'uno dall'altro, ma sono legati tra loro in modo inversamente proporzionale: all'abbassarsi della temperatura del bagno, ad esempio durante la notte, quando la produzione è ferma, l'alluminato di sodio si decompone in soda caustica ed idrossido di alluminio; se la temperatura subisce un ulteriore calo l'idrossido si decompone a sua volta in acqua e ossido di alluminio, che poi si deposita sui bordi della vasca e sui pezzi in lavorazione provocando delle incrostazioni alla ripresa della produzione.

La vasca di satinatura è una vasca molto delicata e mantenere le condizioni di lavoro costanti ed omogenee risulta molto complicato anche a causa della maggiore densità del bagno e dell'assenza di mescolamento meccanico; l'unico mescolamento è dato dall'immersione delle rastrelliere con i pezzi in vasca.

Il valore di riferimento, per considerare le condizioni di lavoro ottimali, per la concentrazione di soda caustica è 70 g/l, mentre la concentrazione di alluminato di sodio ideale è 275 g/l.

Nella satinatura si deve mantenere costante il rapporto tra soda caustica e alluminato: la finitura, o meglio l'opacità, della superficie dei manufatti dipende dal rapporto tra i due; nel bagno di "Satinatura 1" soda ed alluminato vengono tenuti a queste concentrazioni in quanto si vuole ottenere un alluminio sufficientemente lucido, tramite una veloce aggressione dello stesso.

La concentrazione di soda caustica deve rimanere compresa tra i 55 g/l e gli 85 g/l; mentre l'alluminato di sodio non deve essere presente in concentrazioni maggiori di 325 g/l, né minori di 225 g/l.

Se la concentrazione di soda caustica dovesse uscire dall'intervallo di tolleranza il rapporto tra questa e l'alluminato di sodio risulterebbe troppo sbilanciato, ovvero ci sarebbe troppa abbondanza di una sostanza e una carenza eccessiva dell'altra, anche se

troppa soda renderebbe il bagno più stabile (più tollerante nei confronti dei raffreddamenti, con meno incrostazioni), ma inadatto alla sua funzione.

La presenza di alluminato di sodio in concentrazioni inadeguate provoca ulteriori problemi: troppo alluminato in vasca, oltre a provocare incrostazioni, aumenta la quantità di fanghi che si formano nell'acqua di lavaggio e riduce la velocità di reazione, il che si traduce nella necessità di un maggiore tempo di permanenza in vasca delle rastrelliere con i pezzi. Quando al contrario l'alluminato è presente in quantità ridotte si ha una finitura più lucida e la superficie dell'alluminio tende a diventare sempre più simile ad una superficie sabbiata (tanti piccoli crateri), provocando un difetto del pezzo.

Nella Figura 4.4 viene riportata la carta di controllo EWMA rappresentante l'andamento della concentrazione della soda caustica prima dell'applicazione del controllo statistico di processo, per osservare l'evoluzione spontanea del parametro in passato.

Da una prima analisi si notano subito degli andamenti non casuali della curva, in particolar modo nella zona centrale, dove spicca l'andamento lineare discendente della stessa.

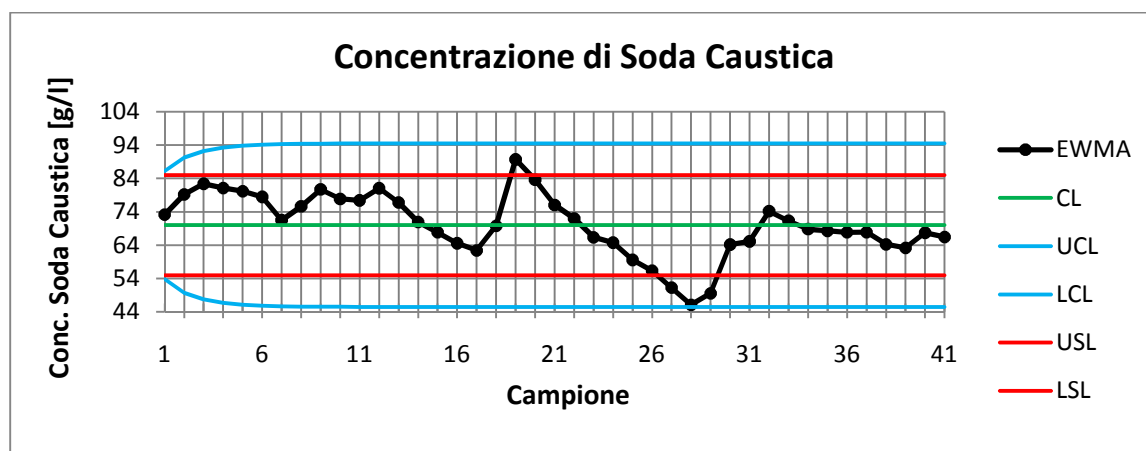


Figura 4.4 Concentrazione di Soda Caustica nella vasca di satinatura 1 prima del controllo statistico di processo.

Una carta di controllo di questo tipo risulta completamente inutilizzabile: i limiti di specifica che il parametro studiato dovrebbe rispettare sono più stretti dei limiti di controllo della carta EWMA, perciò valori non accettabili per la concentrazione di soda caustica non vengono segnalati con tempestività.

Una nuova carta EWMA, in Figura 4.5, è stata iniziata nel momento in cui le analisi hanno riportato un valore prossimo a quello di riferimento; purtroppo però, poco dopo, la curva ha presentato, come in precedenza, un andamento discendente e a parte qualche

sporadico aumento di concentrazione i valori sono sempre rimasti troppo bassi. Valori così distanti dal riferimento provocano un ampliamento dei limiti di controllo, che ancora una volta risultano più ampi del valore massimo e minimo tollerati per il parametro; è doveroso poi notare che la successione dei punti non rispetta le regole di sensibilità per le carte di controllo di Shewart (vedi paragr. 3.2.3).

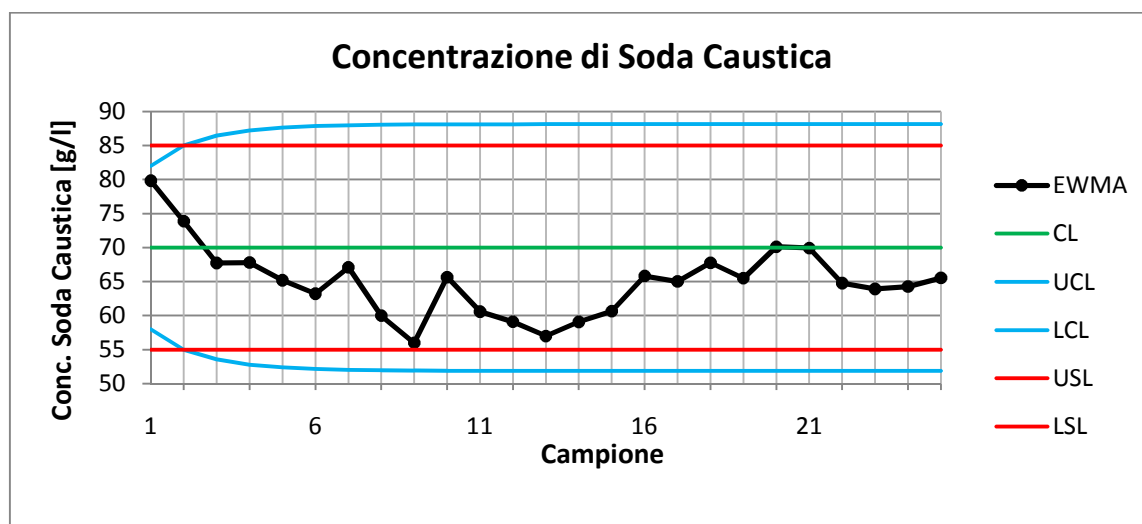


Figura 4.5 Concentrazione di Soda Caustica nella vasca di satinatura 1 dopo una prima applicazione dell'SPC.

È stata quindi iniziata un'ulteriore carta EWMA, Figura 4.6: questa volta i limiti di controllo sono sufficientemente ristretti e i dati a disposizione oscillano intorno al valore di riferimento senza una tendenza predefinita; una carta di controllo in queste condizioni permette di rilevare deviazioni dal valore ideale tali da poter apportare le correzioni adeguate in vasca prima che la concentrazione di soda esca dai limiti di tolleranza.

Dato che soda caustica e alluminato di sodio sono strettamente correlati, le carte di controllo relative ai due parametri sono state iniziate di pari passo, così da poterle confrontare dati ed andamenti.

Al contrario della soda caustica, i valori dell'alluminato di sodio erano tali all'inizio dello studio da poter considerare la carta di controllo utilizzabile, come si può vedere in Figura 4.7, dato che i limiti di controllo risultavano già più stretti dei limiti di tolleranza; a parte una lenta discesa iniziale e una degenerazione finale con valori sempre maggiori della concentrazione, si può notare come i valori raccolti risultassero tutti comunque abbastanza vicini al valore di riferimento.

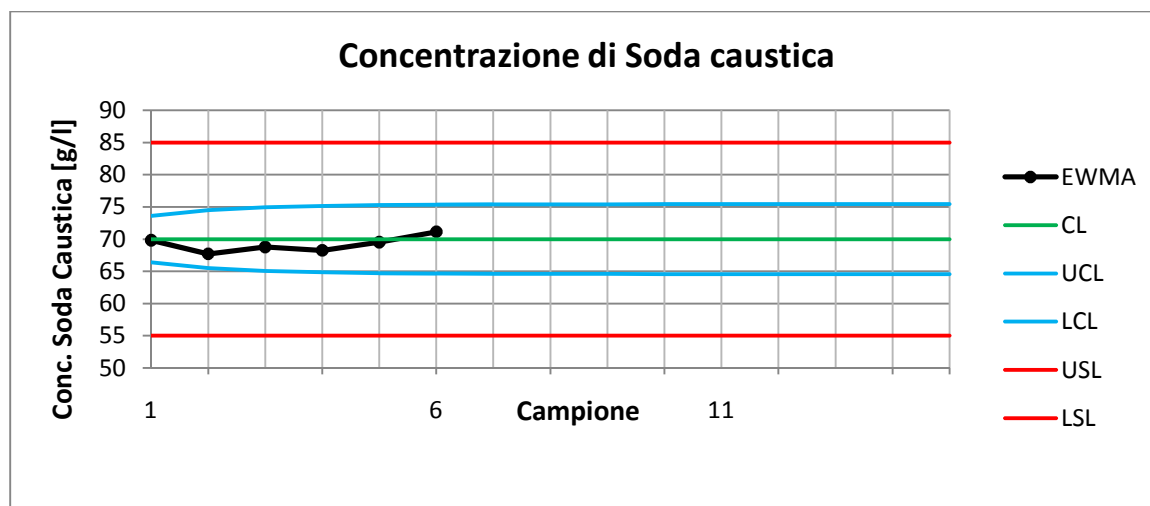


Figura 4.6 Concentrazione di Soda Caustica nella vasca di satinatura 1 dopo la seconda applicazione dell'SPC.

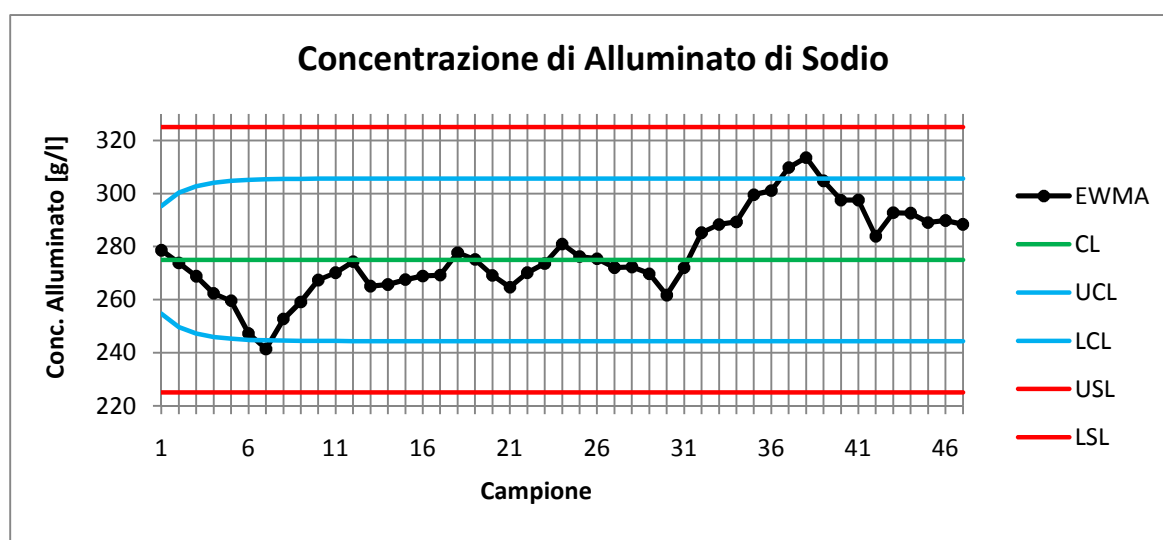


Figura 4.7 Concentrazione di Alluminato di Sodio nella vasca di satinatura 1 prima dell'applicazione di un controllo statistico di processo.

La carta di controllo mostra però dei tratti dove i dati presentano un andamento lineare, il che contrasta con l'andamento casuale che invece dovrebbe contraddistinguere la curva EWMA.

Ad essere precisi, i tratti lineari della carta EWMA sono quasi tutti a pendenza crescente: questo può essere giustificato dal fatto che, in caso di carenza di alluminato di sodio, vengono aggiunti sul fondo della vasca dei pezzi di alluminio perché si sciolgano: questo richiede però dei tempi molto più lunghi rispetto ad un semplice dosaggio aggiuntivo di soda, e ci vogliono perciò più giorni perché tale correzione porti a dei risultati. Quindi

una serie di valori crescenti può essere legata al fatto che vengono svolte più analisi mentre la correzione è in atto.

La nuova carta di controllo in Figura 4.8 è stata iniziata dal momento in cui si è applicato il controllo statistico di processo: si riscontra subito un comportamento irregolare del parametro sotto osservazione; la curva presenta un andamento anomalo, in quanto troppi sono i punti al di sopra della retta del limite centrale (CL). Inoltre già ad una prima occhiata si notano sul grafico un andamento decrescente prima e uno crescente poi, che porta infine ad una situazione di fuori controllo.

Nonostante gli andamenti anomali la carta viene fatta continuare in parallelo alla carta EWMA della soda caustica: nel momento in cui la soda ha raggiunto nuovamente un valore pressoché uguale al valore di riferimento, l'alluminato è uscito dai limiti di controllo, e due nuove carte di controllo EWMA sono state iniziate.

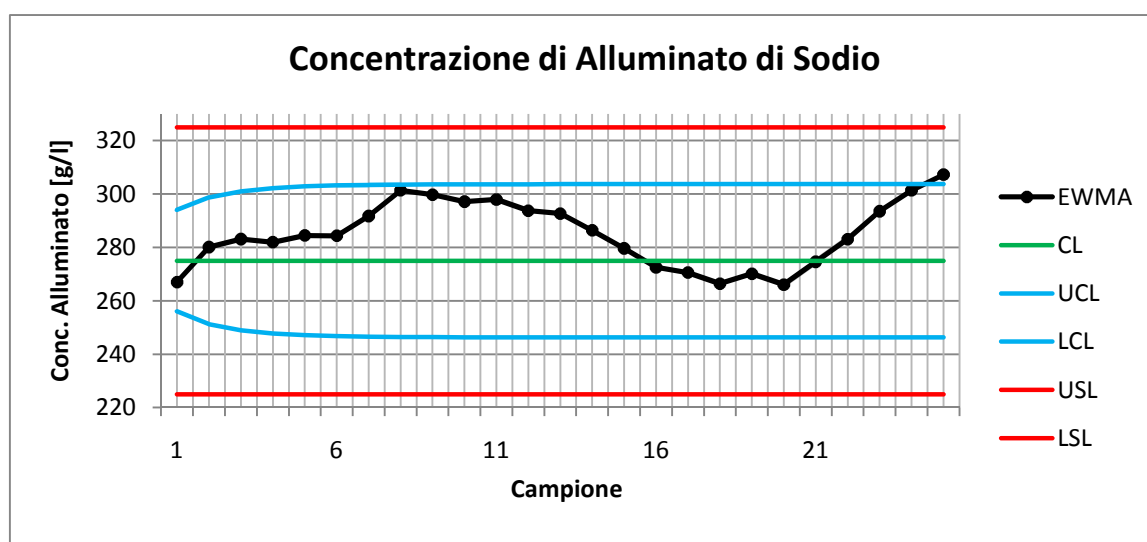


Figura 4.8 Concentrazione di Alluminato di Sodio nella vasca di satinatura 1 dopo una prima applicazione dell'SPC.

Purtroppo mentre la soda ora sembra stabilizzata, l'alluminato di sodio oscilla intorno a un valore più elevato di quello presupposto, uscendo anche dai limiti di controllo già dalla seconda misurazione, come si vede in Figura 4.9.

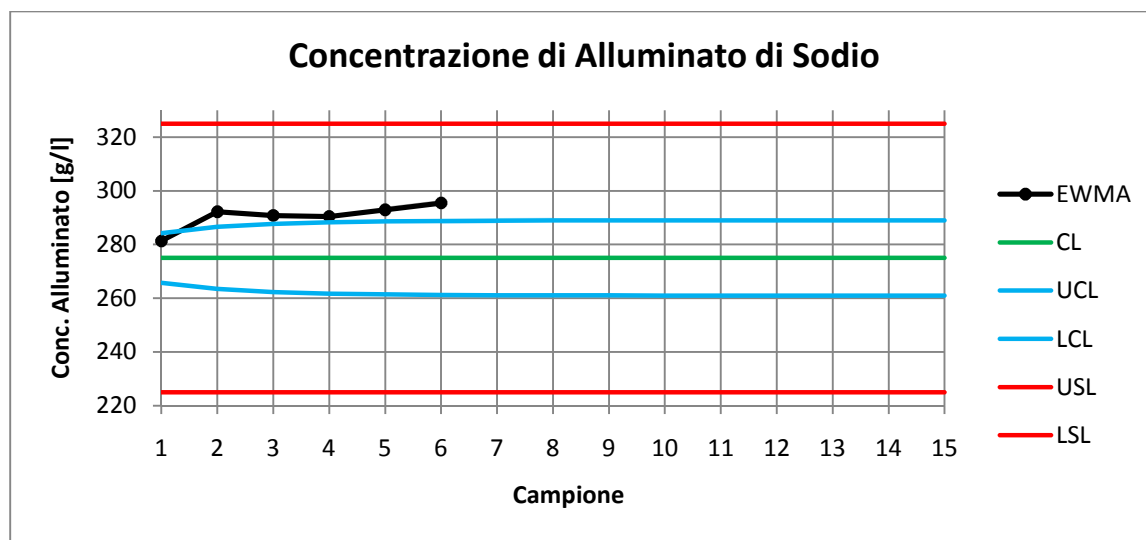


Figura 4.9 Concentrazione di Alluminato di Sodio nella vasca di satinatura 1 dopo la seconda applicazione dell'SPC.

Operare delle correzioni nella vasca di satinatura non è semplice: in caso di valori di alluminato di sodio troppo bassi si deve aggiungere alluminio in vasca; quando invece si presenta il problema opposto, la soluzione consiste nel rimuovere alcuni litri di bagno, in ogni caso comunque dopo queste modifiche la quantità di satinante deve essere riequilibrata con opportune aggiunte, ripristinando le condizioni lavorative adeguate.

Nel caso in cui sia invece la concentrazione di soda caustica a non avere un valore idoneo, le correzioni sono più facilmente attuabili: è prevista un'aggiunta di satinante in caso di carenza, mentre in caso si riscontrassero valori eccessivi il dosaggio deve essere interrotto finché non sono state trattate in vasca un determinato numero di barre.

La vasca di satinatura è difficile da gestire, in quanto alcune modifiche da attuare per stabilizzarla si concretizzano in un periodo di tempo che può andare ben oltre la giornata lavorativa; un ulteriore problema è rappresentato dal fatto che il prelievo di litri di soluzione dalla vasca, così come l'eccessiva aggiunta di satinante non possono essere fatti solo basandosi sulle correzioni imposte dai calcoli matematici: le rastrelliere con i pezzi devono sempre essere infatti immerse completamente e viceversa bisogna prestare attenzione che il liquido non tracimi all'esterno.

Dati i problemi di mescolamento della vasca già accennati, per essere sicuri che le analisi non fossero vincolate dal punto in cui veniva effettuato il prelievo, alcune analisi sono state fatte confrontando campioni prelevati da punti diversi nello stesso momento: non si è percepita nessuna differenza nei risultati ottenuti, perciò si può concludere che le condizioni della vasca sono piuttosto omogenee.

Alla fine dello studio della vasca di satinatura si è quindi ottenuta una stabilizzazione della concentrazione di soda caustica nel bagno e una carta di controllo EWMA affidabile, con un andamento casuale entro limiti abbastanza ristretti, tali da poter individuare deviazioni dal valore di riferimento prima che queste diventino eccessivamente rilevanti. Per quanto riguarda invece l'alluminato di sodio, le ultime analisi dimostrano che rimane su valori piuttosto costanti, ma non accettabili in relazione ai limiti di controllo, che rispetto alle carte di controllo precedenti sono più restrittivi.

In quest'ultimo caso bisognerà perciò indagare più approfonditamente sulle cause che possono essere responsabili di questa deviazione dal comportamento teorizzato del parametro, con lo scopo di capire quale possa essere la causa per cui non si riesce a stabilizzare la concentrazione di alluminato di sodio: continue correzioni infatti non risolvono il problema alla radice ed inoltre implicano uno spreco di satinante e alluminio che possono essere evitati, così come i continui aggiustamenti dei dosaggi automatici, onerosi per gli operatori.

4.3.3 Vasca di Ossidazione 2: concentrazione di acido solforico.

Nelle vasche di ossidazione vengono monitorati due parametri: la concentrazione di acido solforico e la concentrazione di alluminio in soluzione.

L'acido solforico in soluzione acquosa rappresenta l'elettrolita perciò la sua concentrazione in vasca è fondamentale per la buona riuscita dell'ossidazione dei manufatti in alluminio, che rappresenta lo stadio principale di tutto il processo.

La concentrazione ottimale di acido solforico per ossidare l'alluminio è 170 g/l; valori di concentrazione inferiori a 150 g/l, o superiori a 190 g/l, vanno a scapito della conducibilità elettrica del bagno di ossidazione, con il conseguente aumento del consumo energetico e, nel caso di concentrazioni di acido solforico troppo elevate, con una diminuzione delle prestazioni, in quanto si ottengono spessori di ossido minori, a causa dell'ambiente troppo aggressivo.

L'alluminio, se presente in quantità anomale, presenta problemi analoghi a quelli dell'acido solforico, ovvero collegati alla conducibilità della soluzione; inoltre se la concentrazione di alluminio in soluzione è troppo elevata i pezzi ivi immersi risultano difettati perché l'alluminio precipita sui pori dell'ossido e lascia degli aloni biancastri, impossibili da eliminare nei lavaggi successivi.

Per queste ragioni la concentrazione di alluminio deve essere compresa tra 9 g/l e 15 g/l, ed il valore più conveniente è 12 g/l.

Per ragioni strettamente pratiche si è potuto porre attenzione solo sullo studio della variazione di acido solforico in vasca, in quanto problemi tecnici hanno fatto sì che la concentrazione di alluminio potesse essere analizzata, ma non corretta.

Come per tutti i parametri precedentemente discussi, prima si è applicato il controllo statistico di processo ai dati già in possesso, per vedere come la variabile sotto osservazione si fosse comportata in passato.

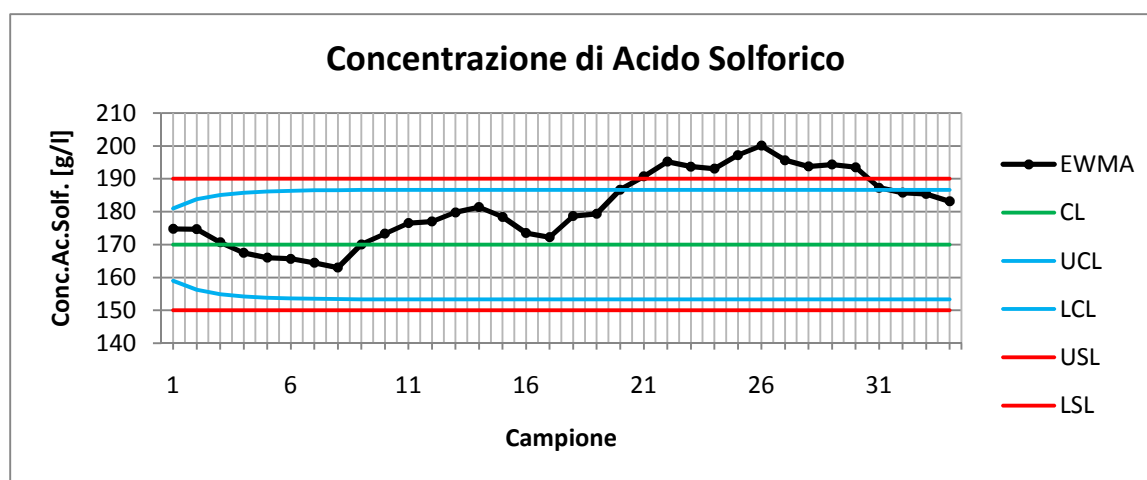


Figura 4.10 Concentrazione di Acido Solforico nella vasca di ossidazione 2 prima dell'applicazione di un controllo statistico di processo.

Osservando il grafico dei dati passati riportato in Figura 4.10 si notano subito degli andamenti tutt'altro che casuali, che denotano in particolare una crescente linearità che porta addirittura a valori di concentrazione di acido solforico intollerabili, anche per un periodo di tempo prolungato; bisogna anche evidenziare che una carta di controllo con limiti di controllo così vicini ai limiti di specifica non è molto efficace, in quanto è facile che una volta uscito dai limiti di controllo il valore della concentrazione sia già fuori anche dall'intervallo di valori tollerati, soprattutto pensando che la carta EWMA, pesando le misure attuali sulle passate, non si accorge dell'errore dopo il primo campione.

Una seconda carta di controllo EWMA, Figura 4.11, è stata successivamente impostata quando il valore di concentrazione dell'acido misurato in vasca avesse raggiunto il valore di riferimento o perlomeno si fosse avvicinata sufficientemente al medesimo.

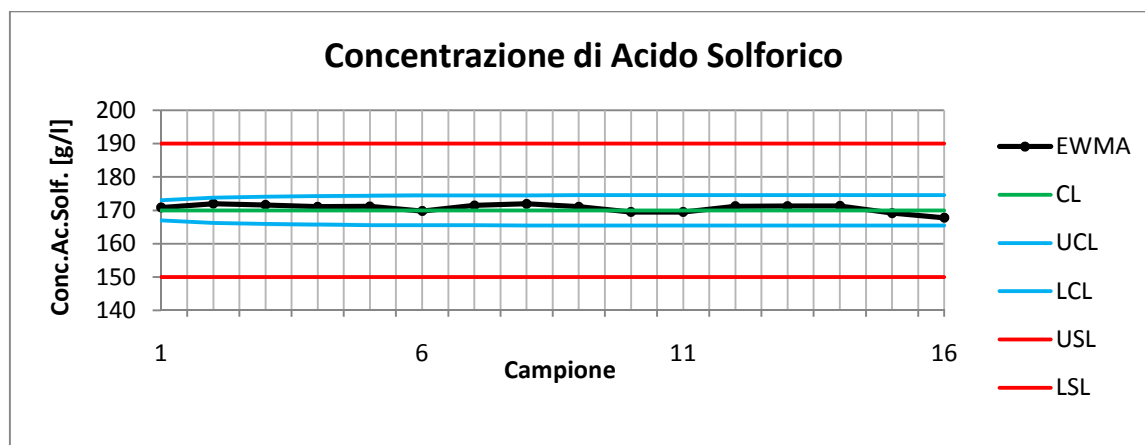


Figura 4.11 Concentrazione di Acido Solforico nella vasca di ossidazione 2 dopo l'applicazione dell'SPC.

Dopo che la carta è stata iniziata la concentrazione è rimasta pressoché costante oscillando casualmente intorno al valore di riferimento; stavolta, proprio grazie al fatto che i valori sono tutti vicini al valore centrale, i limiti di controllo sono molto stretti, quindi la carta sarà molto più efficace che in precedenza.

Dopo aver concentrato l'attenzione sulla vasca di "Ossidazione 2" non sono state riscontrate particolari anomalie, comportamenti che potessero giustificare i dati raccolti in passato, anche se certamente aumentare la frequenza con cui venivano prelevati ed analizzati i campioni del bagno ha aiutato a prevenire derive indesiderate del parametro in oggetto; ad ogni modo qualora si ripresentasse una situazione simile, sarà opportuno indagare approfonditamente per chiarirne le cause ed evitare continue correzioni future.

Per quanto riguarda le correzioni, la concentrazione di acido solforico è molto semplice da modificare: una concentrazione inferiore a quella necessaria viene corretta mediante l'aggiunta di un dosaggio di acido ulteriore rispetto a quello automatico, mentre se la concentrazione è troppo elevata il dosaggio automatico viene interrotto per un periodo di tempo calcolato in numero di barre con i pezzi da ossidare che vengono immerse in vasca. La correzione della quantità di alluminio presente nel bagno invece richiede il supporto di uno specifico macchinario, denominato "ARS", che provvede alla depurazione della soluzione quando la quantità di alluminio presente è eccessiva; qualora l'alluminio disciolto fosse troppo poco, semplicemente bisognerebbe usare la vasca con maggiore frequenza: quest'ipotesi è praticamente impossibile in quanto le vasche di ossidazione sono usate con costanza, ed infatti risultano avere problemi sono di alluminio in eccesso.

Problemi di malfunzionamento dell'ARS hanno fatto sì che non si potesse intervenire sulla concentrazione di alluminio in vasca, che ha dimostrato di avere una certa tendenza a crescere e stabilizzarsi su valori al limite di tollerabilità.

Conclusioni

Obiettivo del lavoro svolto presso l'azienda Anodica Trevigiana S.p.A è stato l'applicazione del controllo statistico di processo al reparto di ossidazione anodica dell'azienda, tramite l'utilizzo di carte di controllo a medie mobili pesate esponenzialmente (carte di controllo EWMA).

Per fare questo sono stati realizzati dei fogli Excel dove l'elaborazione di queste carte avviene in simultanea all'usuale registrazione dei dati da parte del personale d'impianto, di modo che la carta di controllo possa essere agevolmente consultata dagli addetti, soprattutto in caso di necessità d'intervento.

La creazione di questi fogli di lavoro non è stata semplice: le formule di misurazione sono state ricavate da dati sperimentali, soggette quindi a errori, e da dati tabulati, acquisiti tramite i fornitori dei reattivi utilizzati, su cui si è dovuta porre fiducia; infine le formule si sono dovute testare e, alcune, successivamente correggere.

Tutto questo ha richiesto del tempo, e si è dovuto inserire all'interno della normale attività produttiva, dato che durante tutto lo svolgimento dell'esperienza l'impianto non si è mai fermato. Le vasche di ossidazione sono numerose ed all'interno di ognuna le variabili prese in considerazione sono mediamente un paio, inoltre non tutte le vasche vengono impiegate con la stessa frequenza, perciò la scelta di concentrarsi maggiormente su alcune vasche e meno su altre è dipesa da questo e altri fattori, quali i reattivi e gli strumenti a disposizione.

Dove il metodo di controllo statistico di processo si è potuto applicare con una certa continuità, si sono ottenuti risultati interessanti, anche se alcuni parametri sono stati di più difficile regolazione; alcune variabili sotto osservazione oscillavano già con una certa regolarità intorno ai valori voluti, perciò in tal caso la predisposizione di una carta di controllo rappresenta una sicurezza in più ed un modo per prevenire future degenerazioni del parametro. Al contrario, quando le variabili studiate si sono dimostrate di difficile controllo, un'attenta applicazione del controllo statistico di processo e di correzioni opportune ha permesso una regolazione quantomeno parziale delle oscillazioni, nei tempi a disposizione.

Purtroppo non si è riusciti a regolare in modo soddisfacente i parametri della vasca di Satinatura 1, per i quali si consiglia uno studio più approfondito, in modo da poter

risolvere il problema alla radice, e non con continui aggiustamenti, che rischierebbero solo di diventare controproducenti.

Comprensibilmente una simile metodologia richiede un impegno continuo e costante: le analisi di controllo devono essere svolte con regolarità e con una certa frequenza, per avere la possibilità che le anomalie possano essere rilevate e corrette in tempo utile. Purtroppo questo non sempre è possibile in impianto: per quanto le analisi non richiedano procedure troppo onerose, esse sono numerose, ed il loro svolgimento richiede perciò del tempo, non sempre a disposizione del personale presente in loco.

Ad ogni modo applicare un simile metodo di controllo di processo saltuariamente risulterebbe inutile, mentre un impiego costante apporterebbe sicuri benefici all'impianto, in quanto condizioni più costanti e vicine a quelle ritenute ottimali certamente ridurrebbero la percentuale di pezzi con difetti.

Bibliografia

- Belluco E., (2001), *SPC: il controllo statistico dei processi: le carte di controllo cusum, EWMA, Q, introduzione ai test sequenziali, gli indici di processo, la tecnica del pre-controllo*, Milano: F. Angeli
- Bertorelle E., (1977), *Trattato di galvanotecnica*, Vol.2 Parte quinta; ossidazione anodica dell'alluminio, Hoepli Milano.
- Brace A. W. (2000). *The technology of anodizing aluminum* (3rd edition). Interall s.r.l., Modena (Italy), pp. 205-212.
- Chiarini A. e Vicenza M., (2004), *Strumenti statistici avanzati per la gestione della qualità: affidabilità, FMEA, FTA, SPC, DOE*, Milano: F. Angeli.
- Dal Mas M., (2006), *Tesi di laurea: Impianto d'anodizzazione: studio per l'aumento della produzione*, Università degli Studi di Padova.
- Gola E., (2008), *Metodi statistici e probabilistici per l'industria di processo*, Dispense di lezione, Padova.
- Materiale fornito dall'azienda.
- Montgomery D. C., (2000) *Controllo statistico della qualità*, McGraw-Hill Libri Italia s.r.l., Milano.
- Zamuner A., (2010), *Tesi di laurea: Processo di ossidazione anodica di componenti in alluminio. Studio di una procedura per la standardizzazione delle tinte*, Università degli studi di Padova.