

Anna Piochacz, Jarosław Mikołajczyk

Analiza statystyczna wpływu czasu anodowania na grubość otrzymanej powłoki

JEL: L64. DOI: 10.24136/atest.2019.201.

Data zgłoszenia: 02.09.2019. Data akceptacji: 27.09.2019.

Proces anodowania powierzchni aluminiowych związany jest z wieloma zmiennymi czynnikami, np. gęstością prądu, czasem trwania procesu, temperaturą procesu, zastosowanymi operacjami procesu (np. szczotkowanie), na które można wpływać, aby ten proces zoptymalizować. Te działania, które polegają na otrzymaniu powierzchni odpornej na korozję są zawsze aktualne i pożądane. W artykule przedstawiono analizę statystyczną wpływu czasu anodowania na grubość otrzymanej powłoki. Analizę wykonano w oparciu o program R.

Słowa kluczowe: galwanotechnika, anodowanie.

Wstęp

Anodowanie jest jedną z powłok konwersyjnych i polega na wytworzeniu na powierzchni aluminium tlenku glinu. Wytworzona podczas tego procesu powłoka jest twardsza i bardziej odporna na korozję niż warstwa powstająca w sposób naturalny.

Jako materiał próbek został wybrany stop aluminium EN AW-6060 charakteryzujący się dużą odpornością na korozję, średnią wytrzymałością na rozciąganie i średnią wytrzymałością zmęczeniową. Skład chemiczny tego gatunku materiału został przedstawiony w tabeli 1. Badane próbki miały wymiary 30x10x100 [mm]. Celem badań było określenie wpływu czasu anodowania na grubość otrzymanych warstw. Do badania grubości warstw anodowanych użyto testera TOP CHECK przedstawionego na rysunku 1.

Tab. 1. Skład chemiczny stopu EN AW-6060 [%]

| Al | Mg | Si | Fe | Mn | Zn | Cr | Ti | Cu | inne |
|--------|----------|---------|---------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|
| reszta | 0,35÷0,6 | 0,3÷0,6 | 0,1÷0,3 | max 0,1 | max 0,15 | max 0,05 | max 0,1 | max 0,1 | max 0,05 |

gdzie: Al - glin, Mg - magnez, Si - krzem, Fe - żelazo, Mn - mangan, Zn - cynk, Cr - chrom, Ti - tytan, Cu - miedź

Źródło: oprac własne na podst. www.demet.pl



Rys. 1. Tester TOP CHECK do pomiaru grubości warstw anodowanych (fot. A. Piochacz)

Do przeprowadzenia badań przygotowano 13 numerowanych próbek (w celu ich dalszej identyfikacji), które poddano następującym procesom:

- odtłuszczenie, trawienie, płukanie (próbki o numerach 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 11 oraz 13);
- odtłuszczenie, szczotkowanie, płukanie (próbka o numerze 10);
- odtłuszczenie, polerowanie, płukanie (próbka o numerze 12).



Rys. 2. Próbka numer 1 po procesie anodowania (fot. A. Piochacz)



Rys. 3. Próbka numer 4 po procesie anodowania (fot. A. Piochacz)



Rys. 4. Próbka numer 5 po procesie anodowania (fot. A. Piochacz)



Rys. 5. Próbkę numer 6 po procesie anodowania (fot. A. Piochacz)

Próbkę o numerze 3 jest materiałem w stanie surowym (oznaczona jako próbka wzorcowa „s”).

Z ww. zbioru próbek tylko 4 próbki były anodowane w identycznych warunkach dotyczących temperatury kąpeli oraz wartości gęstości prądu. Były to próbki o numerach 1, 4, 5, 6. Parametrem zmiennym dla wymienionych próbek był tylko czas anodowania. Zmierzone grubości tak otrzymanych powłok zostały przedstawione w tabeli 2. Temperatura kąpeli dla tych próbek wynosiła + 18°C, natomiast gęstość prądu 1,2 [A/cm²]. Czas trwania procesu anodowania dla badanych próbek został przedstawiony w tabeli 2. Widoki poszczególnych próbek zostały przedstawione na rysunkach 2, 3, 4 oraz 5. Pozostałe próbki miały inne zmienne parametry, np. gęstość prądu, dlatego nie zostały ujęte w niniejszej analizie.

Tab. 2. Czasy trwania procesu anodowania [min] dla poszczególnych próbek

| Nr próbki | Czas procesu anodowania [min] |
|-----------|-------------------------------|
| 1 | 40 |
| 4 | 10 |
| 5 | 30 |
| 6 | 54 |

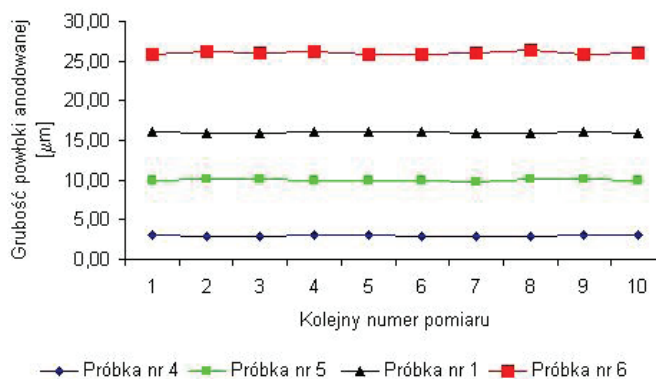
2. Wyniki badań

Poniżej przedstawiono otrzymane w czasie przeprowadzania niniejszych badań wyniki. Przy czym w tabeli 3 zestawiono zmierzone grubości otrzymanej powłoki anodowej dla badanych próbek, natomiast na rys. 6 przedstawiono te wartości na wykresie w celu ich wizualizacji.

Dla zmierzonych grubości warstw anodowanych obliczono wartości średnie dla poszczególnych próbek, które przedstawiono w tabeli 4. Następnie sporządzono wykres zależności średniej grubości otrzymanej powłoki od czasu trwania procesu anodowania, co zostało przedstawione na rys. 8.

Tab. 3. Zmierzone grubości otrzymanej powłoki anodowanej [μm] dla próbek o numerach 1, 4, 5 oraz 6

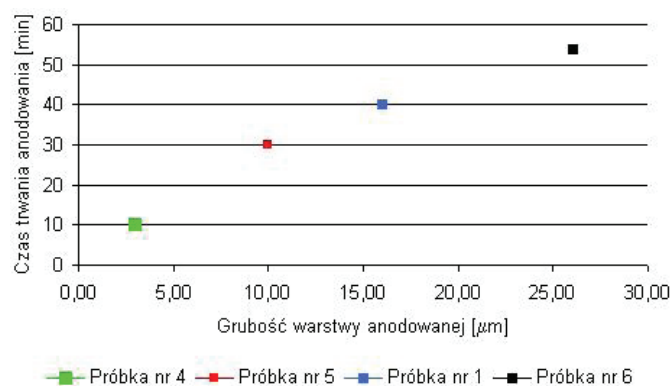
| Nr próbki | Pomiar 1 | Pomiar 2 | Pomiar 3 | Pomiar 4 | Pomiar 5 | Pomiar 6 | Pomiar 7 | Pomiar 8 | Pomiar 9 | Pomiar 10 |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 1 | 16,01 | 15,98 | 15,94 | 16,02 | 16,00 | 16,15 | 15,98 | 15,97 | 16,03 | 15,99 |
| 4 | 3,02 | 2,90 | 2,95 | 3,05 | 3,10 | 2,94 | 2,92 | 2,90 | 3,10 | 3,10 |
| 5 | 9,98 | 10,20 | 10,10 | 9,95 | 10,00 | 9,85 | 9,80 | 10,05 | 10,10 | 10,00 |
| 6 | 25,88 | 26,20 | 26,10 | 26,15 | 25,85 | 25,80 | 26,00 | 26,30 | 25,90 | 25,95 |



Rys. 6. Zależność grubości otrzymanej powłoki anodowej od czasu trwania procesu anodowania. Parametry stałe: temperatura kąpeli +18°C, gęstość prądu podczas anodowania 1,2 [A/cm²]. Próbkę nr 4 (10 min); próbkę nr 5 (30 min), próbkę nr 1 (40 min), próbkę nr 6 (54 min)

Tab. 4. Średnie wartości grubości powłoki anodowanej dla badanych próbek

| Nr próbki | Średnia wartość grubości powłoki [μm] |
|-----------|---------------------------------------|
| 4 | 2,998 |
| 5 | 10,00 |
| 1 | 16,01 |
| 6 | 26,01 |



Rys. 7. Zależność średnich grubości powłoki anodowanej od czasu trwania procesu anodowania dla stałej temperatury kąpeli +18 °C oraz stałego natężenia gęstości prądu 1,2 [A/cm²]

Otrzymane wyniki badań posłużyły do obliczenia wskaźników rozproszenia do których zaliczamy m. in.:

- ♦ rozstęp próby R;
- ♦ odchylenie standardowe cechy w próbie s;
- ♦ odchylenie przeciętne od wartości średniej d₁.

Dane zamieszczone w tab. 3 zostały zaimplementowane do programu R. Sposób implementacji oraz jej wyniki zostały przedstawione poniżej. (W programie R znak początku linii to „>”; operacja przypisania wartości to „<-“).

Krok 1. Wczytanie danych anodowania

```
> grubosci <- read.table(„C:/Documentsand Settings/Administrator/Pulpit/JAREK_analzy/AnalizawProgramieR/anodowanieGrubosciDane.txt”, header = FALSE)
```

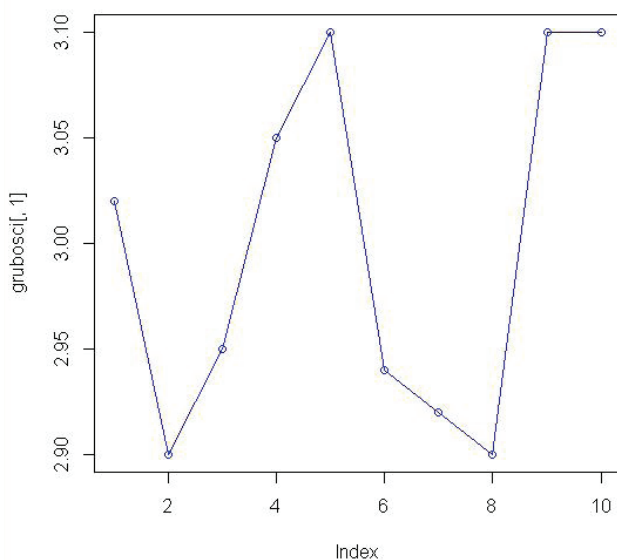
Krok 2. Test wczytania (wydruk 10 wierszy i wszystkich kolumn)

```
> grubosci[1:10,]
```

| | V1 | V2 | V3 | V4 |
|----|------|-------|-------|-------|
| 1 | 3.02 | 9.98 | 16.01 | 25.88 |
| 2 | 2.90 | 10.20 | 15.98 | 26.20 |
| 3 | 2.95 | 10.10 | 15.94 | 26.10 |
| 4 | 3.05 | 9.95 | 16.02 | 26.15 |
| 5 | 3.10 | 10.00 | 16.15 | 25.85 |
| 6 | 2.94 | 9.85 | 15.98 | 25.80 |
| 7 | 2.92 | 9.80 | 15.97 | 26.00 |
| 8 | 2.90 | 10.05 | 16.03 | 26.30 |
| 9 | 3.10 | 10.10 | 16.00 | 25.90 |
| 10 | 3.10 | 10.00 | 15.99 | 25.95 |

W kolumnie V1 są dane dla czasu anodowania 10 minut, w kolumnie V2 dla czasu 30 minut, w kolumnie V3 dla czasu 40 minut oraz w kolumnie V4 dla czasu anodowania 54 minuty.

R Graphics: Device 2 (ACTIVE)



Rys. 8. Wygenerowany w programie R wykres dla czasu anodowania 10 minut (próbka nr 4). Na osi x numer kolejnego pomiaru, na osi y wartość grubości powłoki anodowanej w [µm]

Krok 3. Wykres dla czasu = 10 min (1 kolumna danych)

```
> plot(grubosci[,1], type="o", col="blue")
```

Krok 4. Podstawowe parametry statystyczne dla czasu anodowania 10 minut (zawartych w 1 kolumnie)

```
> summary(grubosci[,1])
Min. 1st Qu. Median Mean 3rd Qu. Max.
2.900 2.925 2.985 2.998 3.087 3.100

> sd(grubosci[,1])
```

```
0.08521867
```

```
> x <- grubosci[,1]
> MeanAvDev <- mean(abs(x-mean(x)))
> MeanAvDev
0.076

> range(grubosci[,1])[2] - range(grubosci[,1])[1]

0.2

> IQR(grubosci[,1])

0.1625
```

Otrzymane wyniki to:

- Min – wartość minimalna grubości warstwy anodowanej
- Max – wartość maksymalna grubości warstwy anodowanej
- Median – mediana („wartość środkowa” Q_2)
- Mean – średnia arytmetyczna
- 1st Qu. – dolny (pierwszy) kwartył próby (Q_1)
- 3rd Qu. – górny (trzeci) kwartył próby (Q_3)
- sd – odchylenie standardowe
- MeanAvDev – odchylenie przeciętne
- range – rozstęp próby
- IQR – rozstęp międzykwartyłowy

Użycie trzylinijkowego kodu wyznaczającego odchylenie przeciętne pozwala uniknąć użycia specjalnego pakietu, który należałoby doinstalować do wersji bazowej R. Na przykład pakiet DescTools, dedykowany statystyce opisowej, zawiera gotową funkcję do wyznaczania odchylenia przeciętne, dzięki czemu wystarczyłoby napisać

```
> MeanAD(grubosci[,1], FUN=mean)
```

Wybór miary rozstępu danych spośród najprostszych miar takich, jak odchylenie standardowe, odchylenie przeciętne, czy rozstęp międzykwartyłowy, nie jest oczywisty i do dziś trwają nad tym ożywione dyskusje [10]. Dlatego też obliczono wszystkie 3 miary.

Rozstęp międzykwartyłowy IQR (ang. *interquartile range*) grubości powłoki anodowanej dla czasu anodowania 10 minut wynosi:

$$IQR_{10} = Q_3 - Q_1$$

$$IQR_1 = 3,087 - 2,925 = 0,162 \text{ [µm]}$$

Rozstęp międzykwartyłowy jest rozstępem próby odniesionym do centralnej połowy wartości cechy w próbie.

Rozstęp próby dla czasu anodowania 10 minut wynosi:

$$R_{10} = \text{MAX}_{10} - \text{MIN}_{10} = 3,100 - 2,900 = 0,2 \text{ [µm]}$$

Dla czasu anodowania 10 minut średnia w próbie wynosi 2,998, a wariancja – 0,00726(2). Odchylenie standardowe dla próbki nr 4 (czas anodowania 10 minut) wynosi 0,085218672, a odchylenie przeciętne – 0,076.

Tab. 5. Zestawienie odchylenia standardowego s i odchylenia przeciętnego d_1 od wartości średniej oraz rozstępu międzykwartylowego IQR i rozstępu próby R dla poszczególnych czasów anodowania

| Nr próbki | Czas anodowania [min] | Odchylenie standardowe s | Odchylenie przeciętne d_1 | IQR [μm] | R [μm] |
|-----------|-----------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 4 | 10 | 0,085218 | 0,0760 | 0,162 | 0,20 |
| 5 | 30 | 0,357500 | 0,0876 | 0,131 | 0,40 |
| 1 | 40 | 0,064954 | 0,0364 | 0,040 | 0,21 |
| 6 | 54 | 0,166736 | 0,1396 | 0,250 | 0,50 |

Przedstawione powyżej obliczenia (komputerowe i odręczne) dla przypadku czasu anodowania 10 minut można powtórzyć dla pozostałych czasów. Wyniki zostały zebrane w tabeli 5.

Podsumowanie

Rozstęp próby R jest najprostszym wskaźnikiem rozproszenia cechy w próbie, jest on różnicą między największą i najmniejszą wartością cechy w próbie. Największy rozstęp występuje dla czasu anodowania 54 minut i jest ok. 2,5 razy większy niż dla czasu anodowania 10 minut.

Rozstęp R , jako wskaźnik rozproszenia cechy, wykazuje brak odporności na obserwacje odstające, tzn. nie odróżnia rozkładu wyostrego od spłaszczonego. Ta niewrażliwość rozstępu na kształt rozkładu wynika stąd, iż wartość rozstępu zależy od zaledwie dwóch skrajnych wartości cechy w próbie. Dla czasu anodowania 54 minut wartości grubości minimalnej i maksymalnej wynoszą odpowiednio: 25,80 μm oraz 26,30 μm , natomiast dla czasu anodowania 10 minut wynoszą odpowiednio: 2,9 μm oraz 3,1 μm . Wyniki te potwierdzają ww. cechę rozstępu R (rys. 8 i 11).

Ze względu na to, by wszystkie obserwacje/pomiary miały proporcjonalny udział w ogólnej wartości wskaźnika rozproszenia do wielkości odchyłek tych pomiarów od wartości średniej, obliczono wskaźnik rozproszenia d_1 zwany odchyleniem przeciętnym od wartości średniej. Największa wartość tego wskaźnika występuje dla próbki nr 6 (czas anodowania 54 minuty) i wynosi ona $d_1^{54} = 0,1396$. Jest ona ok. 4 razy większa niż dla czasu anodowania 40 minut oraz ok. dwa razy większa niż dla czasów anodowania 10 i 30 minut.

Analizując wyniki odchylenia standardowego s , można stwierdzić, że:

- ♦ dla czasu anodowania 40 minut oraz 10 minut małej wartości odchylenia standardowego s towarzyszy mała wartość wskaźnika rozproszenia d_1 ;
- ♦ dla czasu anodowania 30 minut dużej wartości odchylenia s towarzyszy mała wartość wskaźnika rozproszenia d_1 .

Wyniki ww. badań potwierdzają, że grubość warstwy anodowanej nie jest jednakowa na badanej powierzchni, a czym większa grubość warstwy anodowanej, tym większa jest rozpiętość otrzymanych wyników. W celu dokładnego zbadania wpływu czasu anodowania na rozpiętość grubości warstwy anodowanej konieczny jest pomiar grubości nie w przypadkowych punktach jej powierzchni, a dla określonych współrzędnych jej powierzchni w celu stworzenia mapy trójwymiarowej badanej powierzchni anodowanej. Dlatego konieczne są dalsze badania w tym kierunku.

Bibliografia:

1. Bendat J. S., Piersol A. G., *Metody analizy i pomiaru sygnałów losowych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1976.
2. Biecek P., *Analiza danych z programem R. Modele liniowe z efektami stałymi, losowymi i mieszanymi*, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 2013.
3. Biestek T., Weber J., *Powłoki konwersyjne*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa 1968.
4. Gągolewski M., *Programowanie w języku R. Analiza danych, obliczenia, symulacje*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2016.
5. Gillespie C., Lovelace R., *Wydajne programowanie w R. Praktyczny przewodnik po lepszym programowaniu*, APN Promise, Warszawa 2018.
6. Gorard S., *Revisiting a 90-year-old debate: the advantages of the mean deviation*, <http://www.leeds.ac.uk/educol/documents/00003759.htm> (dostęp 10.07.2019).
7. Koronacki J., Mielniczuk J., *Statystyka dla studentów kierunków technicznych i przyrodniczych*, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2018.
8. Morrison D. F., *Wielowymiarowa analiza statystyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1990.
9. Pokrasen A., *Pokrycia ochronne i dekoracyjne*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa 1959.
10. Posmyk A., *Kształtowanie właściwości tribologicznych warstw wierzchnich tworzyw na bazie aluminium*, Politechnika Śląska, Gliwice 2002.

Statistical analysis of the influence of anodizing time on the thickness of obtained layers

The process of aluminum surface anodizing carries many variable factors, e.g., current's density, anodizing time, temperature, operations employed in the process (for instance brushing). These factors can be influenced to optimize this process. Efforts to obtain surfaces resistant to corrosion are desirable and always up to date. The article presents statistical analysis of the influence of anodizing time on the thickness of the obtained coating. The analysis has been performed in the program R.

Keywords: electroplating, anodizing.

Podziękowania

Jarosław Mikołajczyk chciałby podziękować Krzysztofowi Leńnikowi (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu) za rozliczne dyskusje, szczególnie te dotyczące programu R.

Autorzy:

inż. **Anna Piochacz** – Zakład Obróbki Aluminium ZOBAL, Trzcianka k. Piły
 dr inż. **Jarosław Mikołajczyk** – Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. S. Staszica w Pile