

ROGOWSKA Renata<sup>1</sup>  
ROGOWSKI Andrzej<sup>2</sup>

## Weryfikacja statystyczna wyników badań kąta zwilżania metodą osadzanej kropli

*kąt zwilżania, metoda osadzanej kropli, analiza statystyczna, walidacja*

### Streszczenie

Celem pracy było sprawdzenie zgodności wartości swobodnej energii powierzchniowej (SFE<sup>3</sup>) badanych materiałów przy zastosowaniu do obliczania wartości kątów zwilżania mierzonych różnymi metodami dla materiałów ceramicznych (powłoki ZrN i TiAlN) osadzone metodą Arc-PVD. W pracy przedstawiono wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania pod kątem poprawności procedury pomiarowej, weryfikacji jednorodności próbek i zgodności wyników pomiaru swobodnej energii powierzchniowej dla dwu metod pomiaru. Przeprowadzone badania wskazują na zgodność wyników obu metod pomiarowych. Zaproponowano procedurę statystyczną weryfikacji wyników – kryteria odrzucania wyników jako błędne i ich powtarzania.

### STATISTICAL VERIFICATION OF CONTACT ANGLE MEASUREMENTS USING SESSILE DROP METHOD

#### Abstract

The aim of this study was to verify compliance values of surface free energy (SFE) of the tested materials for use in the calculation of contact angles measured by various methods for ceramic materials (ZrN and TiAlN coatings) deposited by Arc-PVD. The results of the statistical analysis of contact angle measurements for proper measurement procedure, verification and compliance samples homogeneity of the measurement results of surface free energy for the two measurement methods. Research has indicated that the results of both methods. Proposed to verify the results of the statistical procedure - the criteria for rejection of the results as erroneous, and their repetition.

#### 1. WSTĘP

Miarą nierównoważności sił w obszarze międzyfazowym wynikających z różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych jest napięcie międzyfazowe, które dla granicy faz ciecz – gaz i ciała stałe – gaz powszechnie nazywane jest napięciem powierzchniowym. Wyznaczanie wartości swobodnej energii powierzchniowej polimerów i tworzyw sztucznych – a także innych materiałów, np. materiałów ceramicznych – ma szerokie zastosowanie w wielu procesach eksploatacyjnych. Zwilżalność powierzchni materiałów przez ciecze smarujące odgrywa decydującą rolę w systemach tribologicznych. Szczepienia adhezyjne, będące jednym z mechanizmów zużycia w węzle tarcia, są silnie skorelowane z wartościami SFE materiałów tworzących węzeł tarcia. Wizualną miarą zwilżalności jest tzw. kąt zwilżania, którego wielkość jest ściśle związana ze swobodną energią powierzchniową ciała stałego i cieczy oraz międzyfazową ciała stałe – ciecz. Jednak pomiar kąta zwilżania nie jest sprawą prostą<sup>4</sup>. W [3] przeprowadzono analizę statystyczną wyników pomiaru kąta zwilżania pod kątem poprawności pomiaru za pomocą urządzenia UDPZ skonstruowanego w ITEE-PIB w Radomiu i metody płytkowej Wilhelmięgo. Sformułowano szereg postulatów w zakresie aparatury pomiarowej, jak i organizacji pomiarów, m.in.: zwiększenie liczby pomiarów wykonanych dla danej cieczy modelowej na jednej próbce, wykonywanie danego cykl pomiarów przez jednego operatora, badanie jednorodności powłok. Zwrócono również uwagę, że z teoretycznego punktu widzenia należy rozważyć sytuację, że ze względu na specyfikę pomiaru kąta zwilżania, wyniki pomiarów nie muszą mieć rozkładu normalnego. W niniejszej pracy dokonano weryfikacji (i porównania) statystycznej poprawności pomiarów kąta za pomocą urządzenia UDPZ dwoma metodami dla typowych cieczy modelowych (woda, formamid, dijdometan,  $\alpha$ -bromonaftalen, glikol etylenowy) i powłok TiAlN i ZrN po uwzględnieniu (możliwych do uwzględnienia<sup>5</sup>) postulatów sformułowanych w [3].

#### 2. METODY POMIARU KĄTA ZWILŻANIA

Pomiar kąta zwilżania za pomocą urządzenia UDPZ realizowany jest trzema metodami.

Metoda pierwsza – dalej oznaczana M1 – polega na dopasowaniu konturu eksperymentalnego osadzanej kropli do tzw. profili bezwymiarowych (teoretycznych), które są rozwiązaniem równania Laplace'a – Younga. Kąt zwilżania  $\theta$

<sup>1</sup> mgr, Instytut Technologii Eksploatacji Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Inżynierii Powierzchni; 26-600 Radom; ul. Pułaskiego 6/10, tel. 48 364 42 41 w. 274; e-mail: renata.rogowska@itee.radom.pl

<sup>2</sup> dr inż., Politechnika Radomska, Wydział Transportu i Elektrotechniki; 26-600 Radom; ul. Malczewskiego 29, tel. 48 361-77-85, 48 361-77-40, fax 48 361-77-39; e-mail: a.rogowski@pr.radom.pl

<sup>3</sup> surface free energy.

<sup>4</sup> Szeroko ten problem omówiono w [4], tam również podano obszerną bibliografię.

<sup>5</sup> Nie było możliwe uwzględnienie postulatów dotyczących aparatury pomiarowej.

jest kątem pomiędzy osią poziomą a styczną do profilu w punkcie potrójnego kontaktu faz. Szczegółowo metoda opisana jest w [4], [7].

Metoda druga – dalej oznaczana M2 – umożliwia przybliżony pomiar kąta zwilżania dla kątów mniejszych od 90°. Polega na pomiarze wysokości kropli i długości kontaktu faz ciekłej i stałej i wyznaczeniu kąta zwilżania z zależności:

$$\theta = 2 \arctg \left( \frac{2h}{d} \right) \quad (1)$$

gdzie:  $h$  – wysokość kropli,  
 $d$  – długość kontaktu fazy ciekłej i stałej.

Metoda trzecia – nietestowana w niniejszej pracy – polega na dopasowaniu do konturu eksperymentalnego równania elipsy metodą minimalizacji Hooke'a – Jeevsa. Kąt zwilżania wyznaczany jest jako wartość funkcji  $\arctg(x)$  dla  $x$  równego wartości współczynnika kierunkowego stycznej do elipsy w punkcie potrójnego kontaktu (wyznaczanym jako pochodna funkcji otrzymanej z równania elipsy).

Wykorzystując wyniki pomiaru kąta zwilżania uzyskane metodą M1 i M2 sprawdzono różnice w wartości swobodnej energii powierzchniowej badanych powłok. Jako reprezentatywną metodę wyznaczania SFE dla badanych materiałów (powłoki ceramiczne osadzone techniką Arc-PVD – metoda łukowo-próżniowa<sup>6</sup>) wybrano metodę Owensa – Wendta – Rabelea – Kealble'a [8]. W metodzie tej założono, że swobodna energia powierzchniowa jest sumą oddziaływań dyspersyjnych i polarnych, a swobodna energia międzyfazowa jest podwojoną sumą średniej geometrycznej oddziaływań dyspersyjnych i średniej geometrycznej oddziaływań polarnych:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left( \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right) \quad (2)$$

gdzie:  $\gamma_{12}$  – swobodna energia międzyfazowa,  
 $\gamma_1, \gamma_2$  – swobodna energia powierzchniowa fazy 1 i fazy 2,  
 $\gamma_1^d, \gamma_2^d$  – udział części dyspersyjnej fazy 1 i 2,  
 $\gamma_1^p, \gamma_2^p$  – udział części polarnej fazy 1 i 2.

Przyjęte w obliczeniach wartości SFE użytych w badaniach cieczy modelowych podano w tab. 1.

Tab. 1. Dane fizykochemiczne cieczy używanych do wyznaczania kątów zwilżania w temp. 20°C

Nazwa cieczy	Swobodna energia powierzchniowa [mN/m]			Gęstość cieczy [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPa·s]
	Wartość całkowita	Część dyspersyjna	Część polarna		
Woda	72,3	18,7	53,6	0,998	1,002
Formamid	58,2	39,4	19,6	1,133	3,607
Dijodometan	50,0	47,4	2,6	3,325	2,762
Glikol etylenowy	47,5	29,3	18,2	1,109	20,01
$\alpha$ -bromonaftalen	44,4	44,4	0	1,483	5,107

Źródło: [6].

### 3. APARAT STATYSTYCZNY

W analizie wykorzystano aparat statystyczny dotyczący zarówno weryfikacji hipotez parametrycznych, jak i nieparametrycznych. Do weryfikacji hipotezy o rozkładzie normalnym wyników pomiarów wykorzystano testy<sup>7</sup>: Shapiro – Wilka (S-W), Eppsa – Pulleya (E-P), Kołmogorowa – Lillieforsa (K-L), Kołmogorowa, Cramera – von Misesa (C-M), Watsona (W), dwa testy Andersona – Darlinga (A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>) oraz test kurtozy (Ku) i asymetrii (A). Przy wyznaczaniu wartości krytycznych korzystano z rozkładów granicznych w przypadku testów Cramera – von Misesa, Watsona, Andersona – Darlinga, dla pozostałych testów z rozkładów dokładnych zależnych od liczebności próby. Ponadto dla ogólnych testów zgodności (poza testem Kołmogorowa) stosowano modyfikacje dla przypadków testowania hipotezy o normalności rozkładu i hipotezy złożonej (tzn. gdy zachodzi konieczność estymowania na podstawie próby parametrów rozkładu normalnego). Ponadto wykorzystano ([1], [2]):

- a) test sumy rang Kruskala-Wallisa do weryfikacji hipotezy o identyczności rozkładów w  $k$  ( $k > 1$ ) populacjach (rozkłady ciągłe) w wersji dla prób o jednakowej liczebności

$$F = \left( \frac{12}{n^2 k (nk + 1)} \sum_{i=1}^k T_i^2 \right) - 3(nk + 1) \quad (3)$$

gdzie:  $T_i$  suma rang  $i$ -tej próby,

<sup>6</sup> Arc-Physical Vacuum Deposition.

<sup>7</sup> Szczegółowy opis testów zamieszczono w [3] i [5].

$k$  – liczba prób,  
 $n$  – liczność próby (każdej).

Statystyka  $F$ , przy prawdziwości hipotezy ma rozkład asymptotyczny  $\chi^2$  o  $k-1$  stopniach swobody. Hipotezę  $H_0$  odrzucamy, gdy  $H \geq \chi^2_{1-\alpha}$  (obszar krytyczny prawostronny). W przeciwnym przypadku nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej.

b) testy do weryfikacji hipotez o równości wariancji w dwu lub większej liczbie populacji (o tej samej liczności):

–  $F_{max}$  Hartleya

$$F_{max} = \frac{\max(\hat{s}_1^2, \hat{s}_2^2, \dots, \hat{s}_k^2)}{\min(\hat{s}_1^2, \hat{s}_2^2, \dots, \hat{s}_k^2)} \quad (4)$$

Kwantyle  $f_{1-\alpha; k; n-1}$  rzędu  $\alpha$  wyznaczamy z rozkładu  $F_{max}$  o  $(k, n-1)$  stopniach swobody z odpowiedniej tablicy, obszar krytyczny prawostronny. Dla dwu populacji jest to test  $F$  Snedecora o  $(n-1, n-1)$  stopniach swobody.

–  $G$  Cochran

$$G = \frac{\max(\hat{s}_1^2, \hat{s}_2^2, \dots, \hat{s}_k^2)}{\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \dots + \hat{s}_k^2} \quad (5)$$

Kwantyle  $g_{1-\alpha; k; n-1}$  rzędu  $\alpha$  wyznaczamy z rozkładu  $G$  o  $(k, n-1)$  stopniach swobody z odpowiedniej tablicy, obszar krytyczny prawostronny.

c) test o równości wartości średniej w populacjach o rozkładzie normalnym

$$t = \frac{\bar{X}}{\hat{S}} \sqrt{n} \quad (6)$$

gdzie:  $\bar{x} = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$ ,

$$\frac{\hat{s}^2}{n} = \left( \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2} \right) \left( \frac{n_1 \hat{s}_1^2 + n_2 \hat{s}_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \right)$$

Statystyka  $t$ , przy prawdziwości hipotezy zerowej ma rozkład  $t$ -Studenta o  $n_1 + n_2 - 2$  stopniach swobody (obszar krytyczny dwustronny).

W pracy [5], na podstawie badań symulacyjnych, stwierdzono, że gdy szczególnie istotne jest potwierdzenie lub odrzucenie normalności rozkładu, należy użyć testów Shapiro – Wilka, Kołmogorowa – Lillieforsa i Eppsa – Pulleya przyjmując hipotezę, gdy wszystkie trzy nie dają podstaw do jej odrzucenia i odrzucając, gdy wszystkie trzy dają podstawę do jej odrzucenia lub S-W, K-L i  $A_4$  (lub  $A_5$ ), gdy liczność próby powyżej 20. Testy K-L i K nie powinny być wykorzystywane samodzielnie do weryfikacji hipotez o normalności rozkładu. Natomiast w przypadku, gdy zachodzi konieczność wyboru tylko jednego testu należałoby korzystać z testu Eppsa – Pulleya lub Shapiro – Wilka. Dalej przyjęto zgodność wyników testów S-W, K-L i E-P jako podstawę przyjęcia lub odrzucenia hipotezy o normalności wyników pomiarów traktując pozostałe testy jako testy pomocnicze. We wszystkich testach przyjęto typowy poziom istotności  $\alpha = 0,05$ .

## 4. WYNIKI ANALIZY

### 4.1. Powłoka ZrN

W przypadku powłoki ZrN dysponowano jedną próbką. Badania wykonano dla typowych cieczy modelowych, tj.: wody, formamidu, dijudometanu,  $\alpha$ -bromonaftalenu, glikolu etylenowego. Dla każdej z cieczy modelowych wykonano po 42 pomiary.

Testowanie hipotezy o normalności rozkładu wartości pomiaru przyniosło zróżnicowane wyniki. W przypadku wody i formamidu dla obu metod pomiarowych oraz dijudometanu i glikolu etylenowego dla metody M1 dla wszystkich testów (poza testem asymetrii dla wody w metodzie M2) nie było podstaw do odrzucenia hipotezy o rozkładzie normalnym – hipotezę należy przyjąć. W przypadkach pozostałych większość testów dało wynik negatywny – należy odrzucić hipotezę o normalności rozkładu. W tych przypadkach powtórzono pomiary<sup>8</sup>. Wyniki testów dla powtórzonych pomiarów były całkowicie inne dla wszystkich testów (poza testem asymetrii dla dijudometanu w metodzie M2) – nie było podstaw do odrzucenia hipotezy o rozkładzie normalnym – hipotezę należy przyjąć. Należy zauważyć, że wartość średnia kąta zwilżania w wynikach powtórzonych dla dijudometanu i  $\alpha$ -bromonaftalenu istotnie różni się od wartości średniej kąta zwilżania wyników pierwotnych<sup>9</sup> – jest istotnie większa. Dotyczy to również dijudometanu dla metody M1, dla której należało przyjąć hipotezę o normalności rozkładu (pomiary powtórzono ze względu na negatywną weryfikację dla metody M2). W przypadku glikolu etylenowego (dla obu metod) wartość średnia kąta zwilżania nie różni się istotnie w pomiarach

<sup>8</sup> W rzeczywistości dla glikolu etylenowego dla metody M2 pomiary powtarzano dwukrotnie, gdyż powtórzone wyniki (za pierwszym razem) również nie spełniły kryterium normalności rozkładu wyników pomiaru.

<sup>9</sup> Jest statystycznie istotna, tzn. hipotezę o równości wartości średnich na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  należy odrzucić. Inną natomiast jest kwestia, czy taka różnica w wartościach kąta zwilżania jest istotna z punktu widzenia własności fizyko-chemicznych powłoki.

powtórzonych i pierwotnych. Różnice odchyłeń standardowych występują (są wyraźnie zauważalne) ale nie są istotne statystycznie (test równości wariancji nie daje podstaw do odrzucenia hipotezy o równości wariancji – na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ ).

Pozostaje pytanie, czy obie metody są równoważne, tzn. czy dają te same wyniki pomiarów<sup>10</sup>. W tym celu dokonano weryfikacji hipotez o równości wariancji i równości wartości średnich dla poszczególnych cieczy modelowych – rozkład w każdej próbce pomiarowej jest rozkładem normalnym<sup>11</sup>. We wszystkich przypadkach nie było podstaw do odrzucenia hipotezy o równości wariancji, co oznacza, że niepewność pomiaru dla obu metod można uważać za jednakową. W przypadku wartości średniej wyniki są zróżnicowane. Dla formamidu, glikolu etylenowego i dijdometanu wyniki istotnie się różnią – w metodzie M1 wartość średnia pomiaru jest istotnie większa niż w metodzie M2. Dla wody i  $\alpha$ -bromonaftalenu wynik testu jest negatywny – nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o równości wartości średniej (nawet dla obszarów krytycznych jednostronnych, choć w metodzie M1 jest większa niż w metodzie M2). Zauważmy, że ma to miejsce w sytuacji, gdy kąt zwilżania jest największy (woda) i najmniejszy ( $\alpha$ -bromonaftalen) spośród kątów zwilżania dla badanych cieczy modelowych. Wyniki analizy zawiera tab. 2. Ze względu na rozmiary tabeli zamieszczono ją (jak i pozostałe tabele) na końcu artykułu.

## 4.2. Powłoka TiAlN

W przypadku powłoki TiAlN dysponowano pięcioma próbkami, dla których przeprowadzono dwoma metodami po 19 pomiarów dla każdej cieczy modelowej: wody, formamidu, dijdometanu,  $\alpha$ -bromonaftalenu, glikolu etylenowego. Próbkę traktowano (zgodnie z sugestiami zawartymi w [3]) jak próbki z różnymi powłokami, co pozwoliło na przeprowadzenie badania jednorodności próbek (powłok<sup>12</sup>). Należy zauważyć, że testy jednorodności dwu wariancji (porównywanie rozrzutu wyników w poszczególnych metodach dla tej samej próbki) nie dają podstaw (dla wszystkich próbek i cieczy modelowych) do odrzucenia hipotezy o równości wariancji choć w zdecydowanej większości przypadków jest ona mniejsza dla metody M2. Inna sytuacja występuje, gdy porównujemy wariancje dla różnych próbek (dla tej samej metody). W przypadku testu Cochran test jednorodności wielu wariancji wskazuje na odrzucenie hipotezy o równości wariancji w każdym z badanych przypadków. W przypadku testu Hartleya w zdecydowanej większości przypadków nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o równości wariancji. Jednak test Kruskala – Wallisa zgodności rozkładów w próbkach (dla obu metod) wskazuje na odrzucenie hipotezy o zgodności rozkładów wyników pomiarów we wszystkich próbkach z wyjątkiem układu TiAlN – woda (dla obu metod nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy). Uwzględniając wynik testu Kruskala – Wallisa i Cochran należy stwierdzić, że próbki są niejednorodne. Tym niemniej analiza wyników (również wartości średnich i pozostałych testów) sugeruje, że próbki tworzą dwie grupy: próbki P1 i P2 jedną, próbki P3, P4 i P5 drugą<sup>13</sup>.

### a. Woda jako ciecz modelowa

Weryfikacja hipotezy o normalności rozkładu wyników pomiaru w większości przypadków dała wynik negatywny – hipotezę należy odrzucić, co sugeruje zdyskwalifikowanie wyników pomiarów. Tylko dla próbki P4 dla metody M1 nie ma wątpliwości co do normalności – wyniki dla wszystkich testów wskazują na brak podstaw do odrzucenia hipotezy. Podobna sytuacja występuje dla próbki P1, choć dla niektórych testów wynik był negatywny ( $A_4$ ,  $A_5$  i  $Ku$  dla metody M1 i  $A_5$  i  $Ku$  dla metody M2) – jednak dla trzech podstawowych (S-W, K-L, E-P) nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o normalności rozkładu. W przypadku próbek P3 i P5 dla metody M2 odrzucenie hipotezy jest oczywiste – wszystkie trzy główne testy dają wynik negatywny. W pozostałych przypadkach, poza P4 metoda M2, dwa spośród trzech głównych testów dają wynik negatywny (i większość pozostałych<sup>14</sup>) co zgodnie z przyjętą zasadą oznacza odrzucenie hipotezy zerowej. W przypadku próbki P4 metoda M2 wynik jest niejednoznaczny. Dwa podstawowe testy S-W i K-L (oraz K i  $Ku$ ) nie dają podstaw do odrzucenia hipotezy o normalności rozkładu, test E-P i pozostałe wskazują na odrzucenie hipotezy. Zwróćmy uwagę, że dla wszystkich próbek nie ma statystycznie istotnych różnic wartości średniej pomiaru pomiędzy metodami jak i, poza próbką P2, pomiędzy próbkami – dla próbki P2 uzyskane wartości średnie są istotnie mniejsze niż dla pozostałych próbek. Zauważalny jest również bardzo duży rozrzut wyników pomiaru w wartościach bezwzględnych, jednak jeśli uwzględnimy wartość kąta zwilżania dla układu woda – TiAlN (ok. 70°; 1,5÷2,5 razy większy niż dla pozostałych powłok), to błąd względny (ok. 7÷15%) jest na poziomie zbliżonym do pozostałych układów. Zdecydowano się na powtórzenie pomiarów dla próbek P2, P3, P5 dla obu metod i P4 dla metody M2. Tym razem wszystkie testy dla próbek P2, P4, P5 i P3 dla metody M1 wskazują na brak podstaw do odrzucenia hipotezy – hipotezę należy przyjąć. Dla próbki P3 metoda M2 wynik nie jest jednoznaczny – testy  $A_4$ ,  $A_5$ , E-P,  $Ku$  i A wskazują na odrzucenie hipotezy, pozostałe na brak podstaw do jej odrzucenia – nie zdecydowano się na ponowne pomiary. Zauważmy, że wartości średnie wyników pierwotnych i powtórzonych nie różnią się statystycznie, a odchylenia standardowe są mniejsze (poza P3 metoda M1; jednak różnice statystycznie nieistotne). Test Kruskala – Wallisa nie daje podstaw do odrzucenia

<sup>10</sup> wartości kąta zwilżania – nie oznacza to jeszcze, że gdy wyniki są różne, to wartości SFE istotnie się różnią.

<sup>11</sup> Oczywiście w ostateczności brano pod uwagę wyniki powtórzone, choć dla prób pierwotnych (tzn. niespełniających warunku normalności rozkładu) wyniki są analogiczne (ze względu na wymagania statystyk testowych należy je traktować jako pogładowe).

<sup>12</sup> Przyuszczano, że jedną z przyczyn negatywnej weryfikacji hipotezy o normalności rozkładu pomiarów jest niejednorodność próbek (wyniki pomiarów dla wszystkich próbek traktowano jak jedną próbę), mimo że wykonywane były w tym samym czasie i warunkach (w jednym procesie technologicznym). Dalsze analiza pokazała, że próbki są niejednorodne.

<sup>13</sup> Nie badano dalej jednorodności próbek w grupach. Poszczególne próbki należy traktować jak oddzielne układy powłoka – ciecz modelowa.

<sup>14</sup> Należy z dużą ostrożnością podchodzić w tym przypadku do testów Andersona – Darlinga  $A_4$  i  $A_5$  ze względu na stosunkowo małą licznosc próby i korzystanie z rozkładu granicznego – pomimo odpowiednich modyfikacji. Również klasyczny test Kołmogorowa, pomimo korzystania z rozkładów dokładnych do wyznaczenia wartości krytycznych ma „mniejszą wartość” niż jego modyfikacja dla rozkładów normalnych z estymowanymi parametrami (K-L).

hipotezy o zgodności rozkładów, jednak tym razem test Hartleya dla metody M2 wskazuje na niejednorodność wariancji (analogicznie test  $F$  Snedecora wskazuje na istotną różnicę wariancji dla próbek P1 i P4 metoda M1) – co wskazuje na niezgodność rozkładów (dokładniej różnic parametrów rozkładu normalnego). Wynik jest więc niejednoznaczny, wynika to zapewne ze znacznie większych odchyłeń standardowych wyników pomiarów dla próbki P1 – dla próbki tej nie powtarzano pomiarów. Wyniki analizy zawiera tab. 3.

#### b. Formamid jako ciecz modelowa

W przypadku formamidu, podobnie jak dla wody, wyniki nie są jednoznaczne. Zauważmy, że dla wszystkich próbek i metod test S-W nie daje podstaw do odrzucenia hipotezy. Decydujące więc będą wyniki testów K-L i E-P. Zdecydowano się odrzucić tylko wyniki pomiarów próbki P4 metoda M2 i P5 metoda M2, gdyż dla obu testów wynik testu „nakazuje” odrzucenia hipotezy. W przypadkach P1 metoda M1, P3, P4 metoda M1, P5 metoda M1 oba nie dają podstawy do odrzucenia hipotezy, a dla pozostałych jeden z testów wskazuje na odrzucenie a drugi nie daje podstaw do odrzucenia hipotezy, przy czym co najmniej połowa (z 10 wykorzystywanych testów) nie daje podstawy do odrzucenia hipotezy zerowej. Dla wszystkich próbek różnice średnich kątów zwilżania są statystycznie istotne między metodami, ale pomiędzy próbkami różnice są statystycznie istotne (sięgając  $6^\circ$ ), co dodatkowo wskazuje na niejednorodność próbek. Powtórzone pomiary spełniają wszystkie kryteria, przy czym uzyskane wartości średnie i odchylenia standardowe nie różnią się istotnie od wyników pierwotnych. Wyniki analizy zawiera tab. 4.

#### c. Dijodometan jako ciecz modelowa

W przypadku dijdometanu jedyne wątpliwości może budzić wynik pomiarów dla próbki P3 dla metody M1. Dla tej próbki testy  $A_4$ ,  $A_5$ , E-P (jeden z podstawowych) i A wskazują na odrzucenie hipotezy o normalności rozkładu wyników pomiaru. Jednak dla pozostałych (w tym podstawowych S-W i K-L) nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy. Zdecydowano się uznać wyniki pomiaru za prawidłowe. Dla wszystkich próbek wartość średnia kąta zwilżania mierzonego metodą M1 jest istotnie większa niż mierzonego metodą M2. Sytuacja taka nie występuje w żadnym innym badanym układzie z powłoką TiAlN (występowała w układach z powłoką ZrN). Również wariancje dla próbek P1 i P2 w metodzie M1 są istotnie większe niż w metodzie M2 (przyjmując obszar krytyczny jednostronny również dla P4). Potwierdza to dodatkowo niejednorodność próbek. Wyniki analizy zawiera tab. 5.

#### d. $\alpha$ -bromonaftalen jako ciecz modelowa

Można powiedzieć, że układ TiAlN –  $\alpha$ -bromonaftalen jest układem „wdzięcznym” do pomiaru – jedynie dla testu asymetrii dla próbki P4 dla metody M1 wynik był negatywny. W pozostałych przypadkach wyniki wszystkich testów wskazują na brak podstaw do odrzucenia hipotezy o normalności rozkładu wyników pomiaru. Obie metody dają, dla każdej z próbek, wyniki nieróżniące się statystycznie, jednak różnice wyników – wartości średnie i odchylenia standardowe – pomiędzy poszczególnymi próbkami są istotne. W tym przypadku (dla metody M2) również test Hartleya wskazał na odrzucenie hipotezy o równości wariancji w wielu próbach (dla metody M1 porównanie testem  $F$  Snedecora próbek P4 i P5 również wskazuje na odrzucenie hipotezy o równości wariancji wyników pomiaru w tych próbach). Próbki są niejednorodne. Wyniki analizy zawiera tab. 6.

#### e. Glikol etylenowy jako ciecz modelowa

W przypadku glikolu etylenowego jako cieczy modelowej zastrzeżenia występują w stosunku do wyników pomiaru dla próbki P1 metody M1 – wprawdzie dla metody M2 wyniki testów  $A_4$  i  $A_5$  wskazują na odrzucenie hipotezy o normalności rozkładu wyników pomiaru, ale dla ośmiu pozostałych, w tym trzech podstawowych, nie ma podstaw do jej odrzucenia. W przypadku metody M1 sytuacja jest podobna jak dla formamidu próbka P2 metoda M2. Zdecydowano się na powtórzenie pomiarów oboma metodami<sup>15</sup>. Dla wyników powtórzonych wszystkie testy nie dały podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej, jednak należy zauważyć, że uzyskane wartości średnie są istotnie mniejsze niż wartości pomiarów pierwotnych<sup>16</sup> (podobna sytuacja występowała dla układów ZrN – dijdometan i ZrN –  $\alpha$ -bromonaftalen<sup>17</sup>). Również wyraźnie mniejsze są odchylenia standardowe – choć statystycznie nieistotne. Dla wszystkich próbek metody M1 i M2 dają wartości średnie nieróżniące się statystycznie, jednak różnice pomiędzy próbkami są bardzo duże, sięgające 25%. Wskazuje to jednoznacznie na niejednorodność próbek. Zwróćmy uwagę, że porównanie wariancji dla próbek P5 i P1 (pomiar powtórzony) dla metody M1 testem  $F$  Snedecora wskazuje na odrzucenie hipotezy o równości wariancji (test Hartleya dla wszystkich próbek nie daje takiego wyniku). Wyniki analizy zawiera tab. 7.

### 4.3. Przedziały ufności i swobodna energia powierzchniowa

Dla wszystkich wyników pomiarów<sup>18</sup> dokonano estymacji przedziałowej wartości średniej na poziomie ufności 0,95 (tab. 8). Zauważmy, że w przypadku układów ZrN – dijdometan, ZrN –  $\alpha$ -bromonaftalen, TiAlN – glikol etylenowy próbka P1 wartości średnie pomiarów pierwotnych nie należą do przedziałów ufności odpowiadających wartości średnich pomiarów powtórzonych<sup>19</sup>. Wyznaczone przedziały ufności wskazują jednoznacznie na niejednorodność próbek (dla powłoki TiAlN), przy czym wyraźnie widać podział na dwie grupy: P1 i P2 oraz P3, P4 i P5. Przedziały ufności dla grupy P1 + P2 dla obu metod dla wszystkich cieczy modelowych poza wodą są rozłączne (prawie wszystkie) z odpowiadającymi przedziałami ufności dla grupy P3 + P4 + P5 – wewnątrz grup tak istotnego zróżnicowania nie widać. Potwierdzają to wyniki obliczeń swobodnej energii powierzchniowej (tab. 9). Obie metody dają dla tej samej próbki i obu powłok wartości

<sup>15</sup> W przypadku formamidu nie powtarzano wyników.

<sup>16</sup> Dla metody M2 nie zachodziła konieczność powtarzania pomiarów, również, postępując konsekwentnie jak w przypadku formamidu, można by dla metody M1 nie powtarzać wyników.

<sup>17</sup> Wartości średnie były istotnie większe w powtórzonych pomiarach.

swobodnej energii powierzchniowej nieróżniące się istotnie – metoda pomiaru nie różnicuje wyników. Natomiast pomiędzy wynikami próbek P1 i P2 a wynikami próbek P3, P4, P5 – dla obu metod – różnice należy uznać za istotne. Oznacza to, że w rzeczywistości powłoki, choć teoretycznie takie same, są istotnie różne – mają różne właściwości powierzchniowe.

## 5. WNIOSKI

Analiza statystyczna wyników pomiarów nie może być jedynym kryterium oceny poprawności uzyskanych wyników pomiarów, choćby z tego powodu, że nie uwzględnia aspektów merytorycznych (i praktycznych, w tym dopuszczalnych uproszczeń) np. czy różnica „statystycznie istotna” (tzn. taka, dla której wynik testu o równości parametrów w mierzonych populacjach, np. wartości średniej, wskazuje na jego odrzucenie) jest „istotna” dla własności fizyko-chemicznych, czy też aspektów praktycznych. To badacz musi określić, jak duża jest dopuszczalna różnica<sup>20</sup> – różnice swobodnej energii powierzchniowej obliczone różnymi metodami dla tej samej próbki byłby nieistotne, mimo że dla niektórych cieczy modelowych różnice wartości średnich (i wariancji) byłyby istotne. Jednak jej wykorzystanie pozwala na uniknięcie wielu błędów i potwierdzenie (lub odrzucenie) wielu hipotez. Analiza wykazała jednoznacznie niejednorodność powłok na badanych próbkach, choć próbki powstały w tym samym procesie technologicznym (były wytwarzane jednocześnie na tym samym urządzeniu) oraz były identycznie przygotowywane przed nakładaniem powłoki (hartowanie, polerowanie, mycie przeprowadzane przy tych samych parametrach technologicznych), to jednak swobodna energia powierzchniowa jest dla tych próbek istotnie różna. Potwierdziło się więc przypuszczenie sformułowane w [3], że jedną z przyczyn „nieprawidłowych” (w sensie analizy statystycznej) wyników było połączenie wyników dla wielu (niejednorodnych) próbek.

Powtarzanie pomiarów próbek dla „wyników zdyskwalifikowanych” (brak normalności rozkładu wyników pomiaru) musi zostać sformalizowane. Zauważmy, że w niektórych przypadkach (dla powłoki ZrN i i układu TiAlN – glikol etylenowy) uzyskane wartości średnie istotnie różniły się od wyników średnich pomiarów pierwotnych (nawet wtedy, gdy wyniki pierwotne dla danej metody były poprawne w sensie analizy statystycznej, a wyniki powtarzane ze względu na nieprawidłowość wyników metody alternatywnej), przy czym dla obu metod zmiany były analogiczne. W tab. 8 zamieszczono przedziały ufności (na poziomie ufności 0,95) wartości średnich dla wszystkich pomiarów<sup>21</sup>. Szarym tłem zaznaczono te sytuacje, w których wynik pomiaru pierwotnego nie zawiera się w przedziale ufności wyniku ostatecznego. Oznacza to, że na wynik pomiaru rzutowały też inne, nieznanne<sup>22</sup>, czynniki, być może popełniano też błąd systematyczny. Należy więc dokonywać weryfikacji bezpośrednio po pomiarze i powtarzać pomiary natychmiast. Należy również powtarzać pomiary dla obu metod, nawet jeśli dla jednej z nich uznano wyniki za poprawne – przynajmniej w sytuacjach, gdy porównanie wyników obu metod jest dla nas istotne.

Należy jednoznacznie zdefiniować sytuacje, w których wyniki pomiarów odrzucamy, tak, by wynik decyzji był automatyczny, niezależny od decyzji mierzącego. W przeprowadzonych badaniach uwzględniano wyniki 10 testów (do weryfikacji hipotezy o normalności rozkładu). Sytuacja jest bezproblemowa, gdy wyniki wszystkich testów dają ten sam rezultat – przyjęcie lub odrzucenie hipotezy. Jednak w wielu przypadkach wyniki są rozbieżne. Autorzy proponują, by przyjmować hipotezę o normalności rozkładu wyników pomiaru za słuszną, gdy: testy Shapiro – Wilka i Eppsa – Pulleya nie dają podstaw (oba) do odrzucenia hipotezy dla prób o liczności do 30, i testy Shapiro – Wilka, Eppsa – Pulleya i Kołmogorowa – Lillieforsa (wszystkie trzy) nie dają podstaw do odrzucenia hipotezy dla prób o liczności powyżej 30. W przeciwnym przypadku odrzucać hipotezę – co wiąże się z koniecznością powtórzenia pomiarów.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Domański Cz., *Statystyczne testy nieparametryczne*, PWE Warszawa 1979.
- [2] Krysiński W. i in., *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach*, część II, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [3] Rogowska R., Rogowski A., *Analiza statystyczna wyników badań kąta zwilżania metodą osadzanej kropli*, Logistyka nr 3/2011 (Logistyka – nauka, materiały VIII Konferencji Naukowo-Technicznej „Logitrans” – Logistyka, Systemy Transportowe, Bezpieczeństwo w Transporcie, s. 2339-2359).
- [4] Rogowska R., Rogowski A., *Pomiary kąta zwilżania metodą osadzanej kropli oraz metodą Wilhelmięgo*, Logistyka nr 3/2011 (Logistyka – nauka, materiały VIII Konferencji Naukowo-Technicznej „Logitrans” – Logistyka, Systemy Transportowe, Bezpieczeństwo w Transporcie, s. 2361-2370).
- [5] Rogowska R., Rogowski A., *Zgodność wyników testowania hipotezy o rozkładzie normalnym dla wybranych testów statystycznych*, Logistyka nr 3/2011 (Logistyka – nauka, materiały VIII Konferencji Naukowo-Technicznej „Logitrans” – Logistyka, Systemy Transportowe, Bezpieczeństwo w Transporcie, s. 2317-2338).
- [6] Rogowska R., *Surface free energy of thin-layer coatings deposited by means of the arc-vacuum method*, Problemy Eksploatacji, Maintenance Problems 2/2006 p. 193-204.
- [7] Rogowska R., Wójcik T., *Wyznaczanie napięć międzyfazowych metodą wiszącej i leżącej kropli*, Problemy Eksploatacji 1/2001, s. 99-108.
- [8] Sprawozdanie z projektu celowego Nr 7 T08C 03999C/4322 – praca niepublikowana.

<sup>18</sup> Uwzględniano wyniki powtórzone i pierwotne, dla których nie zachodziła potrzeba powtórzenia pomiarów.

<sup>19</sup> Może to wskazywać na istotnie różne warunki w jakich wykonywano pomiary i/lub błędnych odczytów pomiarów.

<sup>20</sup> Co może skutkować zmienną sposobu testowania – inaczej sformułowana hipoteza zerowa.

<sup>21</sup> Jeśli pomiar był powtarzany, to uwzględniano pomiar powtórzony.

<sup>22</sup> Np. ciśnienie, wilgotność, temperatura (choć tę starano się kontrolować).

Objaśnienia do tab. 2 ÷ 9:

- a) M1 – metoda oparta o rozwiązanie równania Laplace’a – Younga, M2 – metoda uproszczona (zob. 2. Metody pomiaru kąta zwilżania),
- b) kolorem żółty oznacza, że wynik testu znajduje się w obszarze krytycznym (odrzućcie hipotezy) lub odrzućcie pomiarów (dla danej próbki i metody) jako niespełniających warunku normalności; kolorem szarym w tab. 8 oznaczono przypadki, w których wynik średni pomiarów pierwotnych nie zawiera się w przedziale ufności dla wartości średniej wyników powtórzonych,
- c) test równości wartości średniej i wariancji odnosi się do porównania wyników dla tej samej próbki dla metody M1 i M2,
- d) testy Kruskala – Walisa, Hartleyleya i Cochraana przeprowadzono dla wyników uzyskanych tą samą metodą, dla których nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o normalności (tzn., że gdy powtarzano pomiary, to uwzględniano pomiary powtórzone).

Tab. 2. Wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania dla powłoki ZrN i pięciu cieczy modelowych

Ciecz testowa: Metoda: Test	Pomiary pierwotne										Pomiary powtórzone						Wartości krytyczne testów
	woda		formamid		glikol etylenowy		dijodometan		α-bromonaftalen		glikol etylenowy		dijodometan		α-bromonaftalen		
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	
Shapiro – Wilka	0,976	0,949	0,975	0,978	0,959	0,873	0,960	0,853	0,921	0,942	0,985	0,980	0,969	0,966	0,945	0,956	0,942
Kolmogorowa – Lillieforsa	0,093	0,114	0,081	0,054	0,105	0,192	0,114	0,152	0,126	0,146	0,075	0,101	0,093	0,072	0,098	0,118	0,137
Kolmogorowa	0,091	0,113	0,081	0,051	0,104	0,191	0,115	0,153	0,125	0,144	0,076	0,102	0,096	0,070	0,100	0,121	0,205
Andersona – Darlinga A4	0,260	0,513	0,293	0,201	0,559	1,914	0,444	1,651	1,215	0,927	0,180	0,272	0,555	0,306	0,506	0,623	0,752
Andersona – Darlinga A5	0,276	0,544	0,311	0,213	0,593	2,031	0,471	1,752	1,289	0,983	0,191	0,288	0,588	0,325	0,537	0,661	0,751
Epssa-Puleya	0,035	0,312	0,066	0,034	0,302	1,336	0,182	1,099	0,747	0,493	0,041	0,027	0,041	0,146	0,201	0,206	0,372
Cramera-Misesa	0,042	0,069	0,041	0,019	0,086	0,323	0,072	0,263	0,184	0,135	0,025	0,039	0,072	0,037	0,060	0,095	0,126
Watsona	0,040	0,054	0,039	0,019	0,075	0,272	0,063	0,221	0,156	0,120	0,025	0,039	0,072	0,029	0,054	0,089	0,117
Kurtozy	2,612	2,932	2,650	3,420	2,971	4,234	2,878	7,260	2,847	3,295	2,453	2,550	3,354	3,960	2,353	2,539	< 2,06 > 4,04
Asymetrii	0,235	0,649	-0,136	0,227	0,482	1,246	0,547	1,748	0,749	0,586	-0,034	0,060	-0,139	-0,716	0,430	0,455	<-0,57 >0,57
Równości wariancji	1,177		1,086		1,010		1,309		1,100		1,014		1,349		1,219		1,682
Równości średnich	1,587		2,341		4,024		9,680		-0,193		0,982		10,006		0,467		1,989 (1,664)
Wartość średnia	56,667	55,465	40,942	39,174	43,083	40,443	45,111	40,079	21,114	21,205	42,465	41,973	48,114	44,203	27,925	27,591	
Odchylenie standardowe	3,564	3,285	3,489	3,348	2,963	2,978	2,506	2,190	2,203	2,100	2,279	2,263	1,897	1,633	3,397	3,076	

Źródło: opracowanie własne.

Tab. 3. Wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania dla powłoki TiAlN i wody jako cieczy modelowej

Próbka: Metoda: Test	Pomiary pierwotne										Pomiary powtórzone						Wartości krytyczne testów		
	P1		P2		P3		P4		P5		P2		P3		P4			P5	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M2	M1		M2	
Shapiro – Wilka	1,033	1,088	0,953	0,962	0,946	0,900	1,031	0,991	0,930	0,879	1,056	1,144	1,157	0,917	1,051	1,133	1,055	0,901	
Kolmogorowa – Lillieforsa	0,160	0,135	0,243	0,198	0,222	0,252	0,165	0,187	0,251	0,294	0,114	0,090	0,109	0,184	0,146	0,129	0,152	0,195	
Kolmogorowa	0,166	0,137	0,245	0,200	0,226	0,257	0,166	0,190	0,255	0,297	0,113	0,085	0,112	0,183	0,151	0,133	0,150	0,301	
Andersona – Darlinga A4	0,821	0,696	0,928	0,967	1,296	1,586	0,537	0,794	1,439	1,694	0,245	0,183	0,190	0,766	0,577	0,293	0,555	0,752	
Andersona – Darlinga A5	0,896	0,759	1,013	1,055	1,414	1,731	0,587	0,867	1,570	1,849	0,267	0,199	0,207	0,836	0,630	0,319	0,606	0,751	
Epssa-Puleya	0,316	0,293	0,465	0,505	0,499	0,623	0,234	0,427	0,729	0,866	0,058	0,007	0,043	0,396	0,176	0,130	0,308	0,368	
Cramera-Misesa	0,112	0,093	0,170	0,169	0,216	0,268	0,089	0,134	0,256	0,295	0,038	0,026	0,027	0,121	0,081	0,041	0,086	0,126	
Watsona	0,110	0,091	0,154	0,152	0,212	0,262	0,082	0,119	0,235	0,271	0,037	0,026	0,025	0,106	0,080	0,040	0,075	0,117	
Kurtozy	1,525	1,588	2,670	2,820	1,516	1,451	2,457	2,744	2,303	2,314	3,602	2,537	2,881	5,430	1,751	1,963	2,832	<1,82 >4,17	
Asymetrii	0,210	0,245	-0,831	-0,927	-0,327	-0,400	-0,549	-0,802	-0,867	-0,939	0,356	0,077	-0,403	1,379	0,119	-0,238	-0,725	<-0,77 >0,77	
Równości wariancji	1,036		1,137		1,063		1,153		1,073		1,130		1,271		1,281	1,821		2,217	
Równości średnich	0,078		0,219		0,198		0,253		0,366		0,412		0,671		0,047	0,613		2,028 (1,688)	
Kruskala-Wallisa			1,943					1,092										9,488	
Cochrana			0,383					0,429											0,192
Hartleyleya (F Snedecora)			3,289					4,067											3,872 (2,773)
Wartość średnia	72,867	72,586	69,112	68,557	71,933	71,459	71,892	71,404	72,151	71,271	70,638	69,710	73,582	71,949	71,804	72,691	71,393		
Odchylenie standardowe	10,888	10,698	7,851	7,361	7,287	7,069	6,003	5,591	7,338	7,085	6,548	6,962	7,720	6,848	5,305	7,221	5,351		

Źródło: opracowanie własne.

Tab. 4. Wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania dla powłoki TiAlN i formamidu jako cieczy modelowej

Test	Próbka: Metoda:	Pomiary pierwotne										Pomiary powtórzone		Wartości krytyczne testów
		P1		P2		P3		P4		P5		P4	P5	
		M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M2	M2	
Shapiro – Wilka		1,136	1,115	1,032	0,994	1,117	1,055	1,013	1,002	1,042	0,919	1,070	1,052	0,901
Kolmogorowa – Lillieforsa		0,174	0,177	0,158	0,228	0,118	0,117	0,137	0,198	0,127	0,244	0,123	0,172	0,195
Kolmogorowa		0,178	0,181	0,161	0,227	0,114	0,110	0,135	0,194	0,126	0,241	0,118	0,168	0,301
Andersona – Darlinga A4		0,774	0,808	0,702	0,777	0,242	0,295	0,564	0,747	0,389	0,958	0,389	0,542	0,752
Andersona – Darlinga A5		0,845	0,882	0,766	0,848	0,265	0,322	0,616	0,815	0,425	1,045	0,425	0,592	0,751
Epssa-Puleya		0,356	0,383	0,377	0,350	0,075	0,085	0,251	0,396	0,207	0,616	0,128	0,213	0,368
Cramera-Misesa		0,114	0,119	0,101	0,134	0,039	0,036	0,078	0,109	0,052	0,155	0,064	0,082	0,126
Watsona		0,110	0,112	0,089	0,123	0,037	0,036	0,067	0,094	0,045	0,135	0,063	0,074	0,117
Kurtozy		1,691	1,816	2,373	2,485	2,763	3,807	3,210	4,141	4,788	7,173	3,354	2,904	<1,82 >4,17
Asymetrii		0,397	0,494	0,717	0,655	0,312	-0,330	0,893	1,126	0,992	1,772	0,213	0,626	<-0,77 >0,77
Równości wariancji		1,164		1,144		1,064		1,202		1,027		1,116	2,061	2,217
Równości średnich		0,206		0,365		0,621		0,383		0,689		-0,465	1,236	2,028 (1,688)
Kruskala-Wallisa			23,876					28,084						9,488
Cochrana	I		0,257				II	0,225						0,192
Hartleya (F Snedecora)			1,027					2,310						3,872 (2,773)
Wartość średnia		47,860	47,599	46,342	45,861	52,505	51,827	51,474	51,008	52,453	51,839	52,048	51,082	
Odchylenie standardowe		3,947	3,658	4,091	3,825	3,323	3,222	3,808	3,473	2,692	2,656	3,605	3,864	

Źródło: opracowanie własne.

Tab. 5. Wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania dla powłoki TiAlN i diodometanu jako cieczy modelowej

Test	Próbka: Metoda:	P1		P2		P3		P4		P5		Wartości krytyczne testów	
		M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2		
		Shapiro – Wilka		1,121	1,146	1,130	1,038	1,007	1,121	1,055	1,158		1,178
Kolmogorowa – Lillieforsa		0,101	0,118	0,075	0,139	0,171	0,101	0,152	0,127	0,094	0,136	0,195	
Kolmogorowa		0,103	0,120	0,069	0,137	0,171	0,103	0,156	0,130	0,097	0,142	0,301	
Andersona – Darlinga A4		0,229	0,307	0,133	0,441	0,847	0,229	0,615	0,413	0,224	0,378	0,752	
Andersona – Darlinga A5		0,250	0,335	0,145	0,482	0,924	0,250	0,671	0,451	0,245	0,412	0,751	
Epssa-Puleya		0,022	0,085	0,015	0,205	0,422	0,022	0,331	0,116	0,039	0,064	0,368	
Cramera-Misesa		0,027	0,042	0,017	0,059	0,120	0,027	0,099	0,055	0,030	0,057	0,126	
Watsona		0,027	0,037	0,017	0,050	0,102	0,027	0,084	0,051	0,028	0,056	0,117	
Kurtozy		2,958	3,432	3,120	2,797	3,182	2,958	3,785	2,614	2,832	2,578	<1,82 >4,17	
Asymetrii		-0,258	-0,703	0,024	-0,721	1,000	-0,258	-1,049	-0,542	-0,379	-0,373	<-0,77 >0,77	
Równości wariancji		2,597		1,458		1,529		1,668		2,508		2,217	
Równości średnich		2,332		2,276		2,875		2,194		4,379		2,028 (1,688)	
Kruskala- Wallisa			40,658					48,164					9,488
Cochrana	I		0,262				II	0,307					0,192
Hartleya (F Snedecora)			1,611					2,642					3,872 (2,773)
Wartość średnia		43,020	41,324	41,256	39,451	45,844	43,020	46,156	44,143	47,466	44,349		
Odchylenie standardowe		2,621	1,626	2,593	2,147	3,241	2,621	3,078	2,383	2,554	1,613		

Źródło: opracowanie własne.



Tab. 6. Wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania dla powłoki TiAlN i  $\alpha$ -bromonaftalenu jako cieczy modelowej

Test	Próbka:	P1		P2		P3		P4		P5		Wartości krytyczne testów
	Metoda:	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	
Shapiro – Wilka		1,078	1,051	1,179	1,072	1,021	1,038	0,970	1,103	1,126	1,135	0,901
Kolmogorowa –Lillieforsa		0,155	0,114	0,148	0,148	0,176	0,193	0,203	0,151	0,181	0,155	0,195
Kolmogorowa		0,153	0,114	0,154	0,154	0,176	0,194	0,202	0,147	0,187	0,160	0,301
Andersona – Darlinga A4		0,295	0,219	0,512	0,628	0,524	0,661	0,733	0,483	0,662	0,576	0,752
Andersona – Darlinga A5		0,322	0,239	0,559	0,685	0,572	0,721	0,800	0,527	0,722	0,629	0,751
Epssa-Puleya		0,120	0,044	0,213	0,278	0,171	0,220	0,382	0,229	0,250	0,234	0,368
Cramera-Misesa		0,054	0,034	0,070	0,081	0,094	0,116	0,121	0,070	0,095	0,078	0,126
Watsona		0,050	0,032	0,066	0,071	0,091	0,111	0,108	0,062	0,090	0,071	0,117
Kurtozy		2,992	2,601	1,988	2,549	3,010	2,490	3,159	3,145	2,028	2,237	<1,82 >4,17
Asymetrii		-0,478	-0,358	0,440	0,738	-0,264	-0,366	-0,817	-0,669	0,476	0,585	<-0,77 lub >0,77
Równości wariancji		1,068		1,052		1,096		1,401		1,269		2,217
Równości średnich		-0,160		0,059		-0,133		0,064		0,134		2,028 (1,688)
Kruskala- Wallisa			24,941					26,599				9,488
Cochrana	I		0,445				II	0,397				0,192
Hartleya (F Snedecora)			3,663					4,044				3,872 (2,773)
Wartość średnia		18,513	18,666	18,222	18,165	22,663	22,781	19,569	19,519	22,895	22,688	
Odchylenie standardowe		2,832	2,925	2,933	2,860	2,604	2,727	2,564	2,166	4,907	4,356	

Źródło: opracowanie własne.

Tab. 7. Wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania dla powłoki TiAlN i glikolu etylenowego jako cieczy modelowej

Test	Próbka: Metoda:	Pomiary pierwotne										Pomiary powtórzone		Wartości krytyczne testów
		P1		P2		P3		P4		P5		P1		
		M11	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	
Shapiro – Wilka		0,997	1,037	1,043	1,025	1,198	1,119	1,166	1,158	1,138	1,255	1,058	1,186	0,901
Kolmogorowa –Lillieforsa		0,198	0,153	0,129	0,171	0,149	0,084	0,128	0,089	0,129	0,160	1,530	0,106	0,195
Kolmogorowa		0,200	0,155	0,126	0,169	0,155	0,089	0,132	0,091	0,135	0,166	0,108	0,109	0,301
Andersona – Darlinga A4		0,932	0,790	0,311	0,393	0,404	0,226	0,324	0,205	0,338	0,545	0,238	0,221	0,752
Andersona – Darlinga A5		1,017	0,862	0,340	0,429	0,441	0,247	0,354	0,224	0,369	0,595	0,260	0,241	0,751
Epssa-Puleya		0,320	0,354	0,024	0,023	0,074	0,062	0,152	0,064	0,111	0,185	0,070	0,007	0,368
Cramera-Misesa		0,157	0,123	0,045	0,062	0,057	0,026	0,043	0,023	0,043	0,084	0,030	0,034	0,126
Watsona		0,150	0,116	0,044	0,062	0,056	0,024	0,041	0,023	0,042	0,084	0,027	0,034	0,117
Kurtozy		2,378	2,048	2,510	2,371	2,080	2,345	1,949	2,026	2,074	1,740	2,691	2,455	<1,82 lub >4,17
Asymetrii		-0,440	-0,469	0,251	0,080	0,186	0,342	-0,304	-0,074	0,320	0,171	0,476	0,010	<-0,77 lub >0,77
Równości wariancji		1,417		1,344		1,227		1,053		1,361		1,021		2,217
Równości średnich		0,424		-0,019		0,453		0,444		0,439		1,116		2,028 (1,688)
Kruskala-Wallisa			58,623					61,266					9,488	
Cochrana	I		0,281				II	0,281					0,192	
Hartleya (F Snedecora)			3,124					2,659					3,872 (2,773)	
Wartość średnia		43,683	43,209	39,086	39,113	49,994	49,557	49,463	48,823	47,317	46,704	40,002	39,034	
Odchylenie standardowe		3,631	3,050	4,576	3,948	2,742	3,038	4,377	4,265	4,496	3,854	2,589	2,616	

Źródło: opracowanie własne.

Tab. 8. Przedział ufności (na poziomie ufności 0,95) wartości średniej pomiarów kąta zwilżania dla powłok ZrN i TiAlN i pięciu cieczy modelowych

Powłoka ZrN																				
Metoda	woda				formamid				glikol etylenowy				dijodometan				α-bromonaftalen			
	$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności	
			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna
M1	56,667	3,564	55,387	57,946	40,942	3,489	39,689	42,195	42,465	2,279	41,647	43,284	48,114	1,897	47,433	48,795	27,925	3,397	26,706	29,145
M2	55,465	3,285	54,286	56,645	39,174	3,348	37,972	40,376	41,973	2,263	41,161	42,785	44,203	1,633	43,617	44,789	27,591	3,076	26,487	28,696
Powłoka TiAlN próbka P1																				
Metoda	woda				formamid				glikol etylenowy				dijodometan				α-bromonaftalen			
	$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności	
			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna
M1	72,867	10,888	67,055	78,679	47,860	3,947	45,753	49,967	40,002	2,589	38,620	41,384	43,020	2,621	41,621	44,419	18,513	2,832	17,002	20,025
M2	72,586	10,699	66,875	78,296	47,599	3,658	45,647	49,551	39,034	2,616	37,638	40,431	41,324	1,626	40,456	42,192	18,666	2,925	17,105	20,227
Powłoka TiAlN próbka P2																				
Metoda	woda				formamid				glikol etylenowy				dijodometan				α-bromonaftalen			
	$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności	
			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna
M1	70,638	6,548	67,143	74,135	46,342	4,091	44,158	48,526	39,086	4,576	36,643	41,529	41,256	1,897	39,872	42,640	18,222	3,397	16,656	19,788
M2	69,710	6,962	65,994	73,426	45,861	3,825	43,819	47,903	39,113	3,948	37,006	41,220	39,451	1,633	38,304	40,597	18,165	3,076	16,638	19,691
Powłoka TiAlN próbka P3																				
Metoda	woda				formamid				glikol etylenowy				dijodometan				α-bromonaftalen			
	$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności	
			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna
M1	73,582	7,720	69,461	77,703	52,505	3,322	50,731	54,278	49,994	2,742	48,530	51,458	45,844	3,241	44,114	47,574	22,663	2,604	21,272	24,053
M2	71,892	6,848	68,294	75,605	51,827	3,322	50,107	53,547	49,557	3,036	47,936	51,179	43,020	2,621	41,621	44,419	22,781	2,727	21,326	24,236
Powłoka TiAlN próbka P4																				
Metoda	woda				formamid				glikol etylenowy				dijodometan				α-bromonaftalen			
	$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności	
			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna
M1	71,892	6,003	68,688	75,097	51,474	3,808	49,441	53,506	49,463	4,377	47,126	51,799	46,156	3,078	45,513	47,799	19,569	2,564	18,201	20,938
M2	71,803	5,305	68,972	74,635	51,008	3,473	50,124	53,972	48,823	4,265	46,546	51,099	44,143	2,383	42,870	45,415	19,519	2,166	18,363	20,675
Powłoka TiAlN próbka P5																				
Metoda	woda				formamid				glikol etylenowy				dijodometan				α-bromonaftalen			
	$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności		$\bar{x}$	$\hat{s}$	przedział ufności	
			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna			granica dolna	granica górna
M1	72,691	7,221	68,836	76,546	52,453	2,692	51,016	53,890	47,317	4,496	44,917	49,717	47,466	2,554	46,103	48,829	22,895	4,907	20,276	25,514
M2	71,393	5,351	68,537	74,250	51,839	2,656	49,019	53,144	46,704	3,854	44,647	48,761	44,349	1,612	43,489	45,210	22,688	4,356	20,363	25,013

Źródło: opracowanie własne.

Tab. 9. Swobodna energia powierzchniowa dla powłok ZrN i TiAlN liczona dla pięciu cieczy modelowych metodą Owens-Wendta-Rabelea-Kealble'a dla kątów wyznaczonych dwoma metodami

Powłoka ZrN								
Metoda	Średnie kąty zwilżania dla cieczy modelowych					Swobodna energia powierzchniowa		
	woda	formamid	glikol etylenowy	dijodometan	$\alpha$ -bromonaftalen	całkowita [mN/m]	część dyspersyjna [mN/m]	część polarna [mN/m]
M1	56,667	40,942	42,465	48,114	27,925	46,17	29,12	17,06
M2	55,465	39,174	41,973	44,203	27,591	47,19	29,81	17,37
Powłoka TiAlN próbka P1								
Metoda	Średnie kąty zwilżania dla cieczy modelowych					Swobodna energia powierzchniowa		
	woda	formamid	glikol etylenowy	dijodometan	$\alpha$ -bromonaftalen	całkowita [mN/m]	część dyspersyjna [mN/m]	część polarna [mN/m]
M1	72,867	47,860	40,002	43,020	18,513	42,99	35,59	7,40
M2	72,586	47,599	39,034	41,324	18,666	43,37	35,93	7,44
Powłoka TiAlN próbka P2								
Metoda	Średnie kąty zwilżania dla cieczy modelowych					Swobodna energia powierzchniowa		
	woda	formamid	glikol etylenowy	dijodometan	$\alpha$ -bromonaftalen	całkowita [mN/m]	część dyspersyjna [mN/m]	część polarna [mN/m]
M1	70,638	46,342	39,086	41,256	18,222	43,82	35,50	8,32
M2	69,710	45,861	39,113	39,451	18,165	44,24	35,59	8,65
Powłoka TiAlN próbka P3								
Metoda	Średnie kąty zwilżania dla cieczy modelowych					Swobodna energia powierzchniowa		
	woda	formamid	glikol etylenowy	dijodometan	$\alpha$ -bromonaftalen	całkowita [mN/m]	część dyspersyjna [mN/m]	część polarna [mN/m]
M1	73,582	52,505	49,994	45,844	22,663	40,39	33,15	7,24
M2	71,892	51,827	49,557	43,020	22,781	41,11	33,26	7,85
Powłoka TiAlN próbka P4								
Metoda	Średnie kąty zwilżania dla cieczy modelowych					Swobodna energia powierzchniowa		
	woda	formamid	glikol etylenowy	dijodometan	$\alpha$ -bromonaftalen	całkowita [mN/m]	część dyspersyjna [mN/m]	część polarna [mN/m]
M1	71,892	51,474	49,463	46,156	19,569	40,99	33,08	7,91
M2	71,803	51,008	48,823	44,143	19,519	41,41	33,59	7,83
Powłoka TiAlN próbka P5								
Metoda	Średnie kąty zwilżania dla cieczy modelowych					Swobodna energia powierzchniowa		
	woda	formamid	glikol etylenowy	dijodometan	$\alpha$ -bromonaftalen	całkowita [mN/m]	część dyspersyjna [mN/m]	część polarna [mN/m]
M1	72,691	52,453	47,317	47,466	22,895	40,61	32,78	7,82
M2	71,393	51,839	46,704	44,349	22,688	41,37	33,15	8,22

Źródło: opracowanie własne.