

*swobodna energia powierzchniowa, napięcie powierzchniowe,  
napięcie międzyfazowe, kąt zwilżania, metoda osadzonej kropli,  
metoda płytkowa Wilhelmięgo, równanie Younga*

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

### **POMIARY KĄTA ZWILŻANIA METODĄ OSADZANEJ KROPLI ORAZ METODĄ WILHELMIEGO**

*W artykule opisano dwie metody pomiaru kątów zwilżania, metodę osadzonej kropli oraz metodę płytkową Wilhelmięgo (nazwaną dalej metodą Wilhelmięgo). Przytoczono równania fizyko-chemiczne, których rozwiązania pozwalają wyznaczyć kąty zwilżania (zostały one zaimplantowane w części obliczeniowej programów użytkowych urządzenia UDPZ i tensjometru K12). Opisano procedury badawcze stosowane przy pomiarze kątów zwilżania. Zdefiniowani pojęcia: swobodna energia powierzchniowa, kąt zwilżania, ciecze modelowe*

### **MEASUREMENTS OF CONTACT ANGLE BY THE SESSILE DROP AND THE WILHELMY PLATE METHOD**

*This paper examines two of the methods used in the process of measuring a contact angle, namely sessile drop method and the Wilhelmy plate method (hereinafter referred to as Wilhelmy method). It also includes some physicochemical equations whose solutions enable to determine contact angles (these were incorporated into computational section of application programs of UDPZ device and tensiometer K12). The paper embodies the description of research procedures that apply to measurements of contact angle as well as definitions of terms such as surface free energy, contact angle, model liquids.*

#### **1. WSTĘP**

Występowanie nierównoważonych sił w obszarze międzyfazowym wynikających z różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych jest przyczyną przebiegu wielu procesów, takich jak: adsorpcja, zwilżanie, adhezja, itp. Miarą nierównoważności tych sił jest napięcie międzyfazowe, które dla granicy faz ciecz - gaz i ciało stałe - gaz powszechnie nazywane jest napięciem powierzchniowym. Wizualną miarą zwilżalności jest tzw. kąt zwilżania, którego wielkość jest ściśle związana ze swobodną energią powierzchniową ciała stałego i cieczy oraz międzyfazową ciało stałe – ciecz [1,2]. Wyznaczanie wartości

<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

swobodnej energii powierzchniowej polimerów i tworzyw sztucznych ma szerokie zastosowanie w wielu procesach przetwórczych. Wartość tej wielkości służy jako miernik oceny przygotowania warstwy wierzchniej wytworów z tworzywa do procesów klejenia, zdobienia, metalizowania i zadrukowywania. Zwilżalność powierzchni materiałów przez ciecze smarujące odgrywa decydującą rolę w systemach tribologicznych.

## 2. SWOBODNA ENERGIA POWIERZCHNIOWA

Energia powierzchniowa jest to różnica pomiędzy całkowitą energią wszystkich atomów lub cząsteczek powierzchni, a energią, którą miałyby one, gdyby znajdowały się wewnątrz ciała. Miarą energii powierzchniowej jest praca, jaką trzeba wykonać, aby przenieść atomy lub cząsteczki z wewnątrz ciała na powierzchnię. Energia powierzchniowa w stanie krytycznym, tj. przy ciśnieniu i temperaturze krytycznej, równa się zeru, gdyż wtedy zanika różnica między fazami, a więc zanika i powierzchnia [1].

Do opisu właściwości międzyfazowych używa się również takich funkcji termodynamicznych jak: energia powierzchniowa, swobodna energia powierzchniowa (SFE) i swobodna entalpia (swobodna energia Gibbsa). W przypadku granicy faz ciecz - ciecz omawiane wielkości termodynamiczne mogą być wyznaczone różnymi bezpośrednimi metodami. Dla układów ciało stałe - gaz i ciało stałe - ciecz w zasadzie nie ma bezpośrednich wiarygodnych metod wyznaczania napięcia międzyfazowego i swobodnej energii międzyfazowej. Napięcie międzyfazowe ciało stałe - gaz wyznacza się różnymi metodami pośrednimi opartymi między innymi na pomiarach adsorpcji, ciepła zwilżania, rozpuszczalności, potencjału dzeta oraz kąta zwilżania [2,3,4]. W literaturze spotykamy cztery pojęcia kąta zwilżania a mianowicie: wstępujący (advancing contact angle), zstępujący (receding contact angle), równowagowy (equilibrium contact angle) i uśredniony (apparent contact angle) [13]. Problemem przy pomiarze kąta zwilżania ciał stałych takich jak powłoki PVD jest ich chropowatość. W pomiarach tych należy uwzględnić równania Wenzel'a, Cassie'go i Cassie'go-Baxter'a. Dla homogenicznych, ale chropowatych powierzchni stosuje się równanie Wenzel'a:

$$-\cos \theta = r \cos \theta_e \quad (1)$$

gdzie:

$r$  – średnia wartość chropowatości,

$\theta_e$  – kąt równowagowy.

Dla powierzchni gładkich, ale heterogenicznych stosuje się równanie Cassie'go. Cassie udowodnił addytywny charakter zwilżalności na powierzchni chemicznie heterogenicznej:

$$\cos \theta_e = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2)$$

gdzie:

$f_i$  jest częścią powierzchni dla której kąt równowagowy wynosi  $\theta_i$ .

Dla powierzchni porowatych stosuje się równanie Cassie'go-Baxter'a:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (3)$$

Równania te opracowano w latach trzydziestych i czterdziestych dwudziestego wieku. Zostały przytoczone na podstawie prac Marmura [12,13,14].

Wyznaczanie SFE z pomiarów kąta zwilżania oparte jest na równaniu Younga. Równanie Younga (4) stanowi proste powiązanie pomiędzy kątem zwilżania a napięciem

powierzchniowym cieczy, ciała stałego i międzyfazowym ciało stałe - ciecz. Rozwiązanie równania Younga względem swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych możliwe jest tylko wtedy, gdy potrafimy określić swobodną energię międzyfazową ciało stałe - ciecz w funkcji swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego i ciecz [2,6].

W warunkach równowagi spełniona jest zależność Younga:

$$\sigma_L \cos \theta + \sigma_{SL} = \sigma_S \quad (4)$$

gdzie:

$\sigma_L$  oznacza napięcie powierzchniowe cieczy (swobodną energię powierzchniową cieczy),

$\sigma_S$  oznacza napięcie powierzchniowe ciała stałego (swobodną energię powierzchniową ciała stałego),

$\sigma_{SL}$  oznacza napięcie międzyfazowe (swobodną energię międzyfazową) pomiędzy cieczą a ciałem stałym.

Równanie to ma dwie mierzalne wielkości – napięcie powierzchniowe cieczy i kąt zwilżania. Ma także dwie niemierzalne wielkości  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_S$ . W kategoriach termodynamicznych energia adhezji  $W_a$  równa się pracy niezbędnej do rozdzielania powierzchni ciało stałe – ciecz [3,7,8].

$$W_a = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL} \quad (5)$$

Po podstawieniu (5) do równania Younga otrzymuje się zależność Younga-Dupre [1,18].

$$W_a = \sigma_L (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

Wyznaczanie z tego równania  $\sigma_S$  lub  $\sigma_{SL}$  napotyka na wiele trudności. W literaturze znajdujemy różne podejście do tego problemu. Najczęściej stosowanymi metodami wyznaczania SFE ciał stałych są metody; Wu, Fowkesa, Owensa-Wendta-Rabela-Kealblea, Van Ossa, Roberson, Neumanna i Neumanna-Kwoka. Różnią się one sposobem zdefiniowania swobodnej energii międzyfazowej na granicy faz ciało stałe-ciecz [18]. Zisman, który jako pierwszy z pomiarów kąta zwilżania próbował określić właściwości powierzchniowe ciał stałych, wprowadził pojęcie krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania  $\sigma_C$ . Wartość napięcia powierzchniowego cieczy, dla której  $\cos \theta = 1$  nazwano krytycznym napięciem powierzchniowym zwilżania. Zatem dla  $\sigma_L = \sigma_C$  kąt zwilżania  $\theta$  równa się zero [19].

Kąt zwilżania jak i swobodna energia powierzchniowa zależą od składu i morfologii powierzchni. Ze spadkiem chropowatości powierzchni wzrasta kąt zwilżania a zarazem maleje swobodna energia powierzchniowa [9]. Powierzchnia jest hydrofilowa, jeżeli kąt zwilżania dla wody jest mniejszy niż  $70^\circ$  a hydrofobowa, jeżeli kąt zwilżania jest większy od  $70^\circ$  [17]. Aby porównywać swobodne energie powierzchniowe należy kąty zwilżania mierzyć przy podobnej chropowatości powierzchni.

### 3. CIECZE MODELOWE

Ciecze modelowe to ciecze o oznaczonej wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz udziałów wnoszonych przez oddziaływania polarne i oddziaływania dyspersyjne, które noszą nazwy części polarnej i części dyspersyjnej. Dla oznaczania SFE metodą Van Ossa ciecze te muszą mieć oznaczone udziały wynikające z oddziaływań dyspersyjnych oraz oddziaływań wynikających z teorii kwasowo-zasadowej Lewisa.

Konieczne jest również wyznaczenie udziałów elektro-donorowych ( $\sigma^-$ ) i elektroakceptorowych ( $\sigma^+$ ). Najpopularniejsze ciecze i ich właściwości fizykochemiczne podano w tab. 1.

Najczęściej stosowanymi cieczami modelowymi, wykorzystywanymi do pomiaru kątów zwilżania i wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej, są: woda, formamid, gliceryna, glikol etylenowy, diiodometan,  $\alpha$ -bromonaftalen.

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

Nazwa cieczy	Napięcie powierzchniowe [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
Gliceryna	62,7	21,2	41,5	1,263	924,7

Źródło: [16]

#### 4. POMIAR KĄTÓW ZWILŻANIA METODĄ OSADZANEJ KROPLI ORAZ METODĄ WILHELMIEGO

Zakład Inżynierii Powierzchni ITeE PIB dysponuje dwoma urządzeniami do pomiaru kątów zwilżania. Pierwsze z nich, produkcji ITeE-PIB, o nazwie UDPZ (rys.1) służy do pomiaru napięcia powierzchniowego, napięć międzyfazowych cieczy metodą wiszącej i leżącej kropli oraz do pomiaru kątów zwilżania metodą osadzanej kropli. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego, napięć międzyfazowych oraz kątów zwilżania realizowane na tym urządzeniu polegają na analizie kształtu kropli w oparciu o równanie Younga [2,14].

Metody te wykorzystywane są do pomiaru napięć powierzchniowych i międzyfazowych cieczy o dużej lepkości, takich jak np. stopione polimery i ciekłe kryształy [7]. Zastosowanie komputerowej obróbki obrazu zwiększyło szybkość, dokładność i precyzję stosowanych metod. Wykorzystywane oprogramowanie komputerowe bazuje na numerycznym rozwiązaniu równania Laplace'a – Younga dla kapilary:

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (7)$$

Kamera cyfrowa mierzy parametry kropli (średnicę, wysokość itd.), które są różne w zależności od tego czy wyznaczone jest napięcie powierzchniowe metodą wiszącej czy leżącej kropli. W przypadku leżącej kropli mierzone parametry zależą od kąta, jaki tworzy kropla z powierzchnią (rysunek 2 - kąt zwilżania). Uzyskane wyniki są porównywane z tzw. profilami bezwymiarowymi (teoretycznymi), które są rozwiązaniem równania Laplace'a – Younga. Napięcie powierzchniowe lub międzyfazowe w metodzie tej jest wyznaczone ze wzoru:

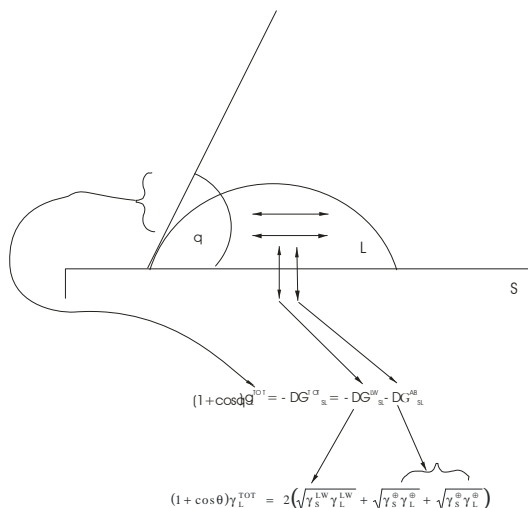
$$\sigma = \frac{\Delta\rho g R_o^2}{\beta} \quad (8)$$

gdzie:

$R_o$  – promień krzywizny kropli w wierzchołku,  $\beta$  – parametr kształtu kropli,  $\Delta\rho$  - różnica gęstości pomiędzy kroplą a otoczeniem,  $g$  – stała grawitacji.



Rys. 1. Urządzenie UDPZ do pomiaru kątów zwilżania metodą osadzanej kropli  
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 2. Pomiar kąta zwilżania dla metody osadzanej kropli ( $S$  – ciało stałe,  $L$  – ciecz,  $q$  – kąt zwilżania) [5].

Druga metoda to metoda Wilhelmięgo [6,7,8,9], polegająca na pomiarze zmian siły ciężkości specjalnie przygotowanych próbek w funkcji głębokości ich zanurzenia w badanych cieczach. Pomiary wykonywane są na tensjometrze K121 firmy Kruss GmbH, pokazanym na rys. 3.



Rys. 3. Stanowisko do pomiaru kąta zwilżania metodą płytki Wilhelmięgo

Źródło: opracowanie własne.

Kąty zwilżania metodą Wilhelmięgo wyznaczone są zgodnie z zależnościami (9) i (10) [11].

$$\cos \theta = \frac{1}{\delta L} (F + F_a) \quad (9)$$

gdzie:

- $\delta$  - napięcie powierzchniowe cieczy,
- $L$  - długość zwilżania (długość kontaktu cieczy z płytką),
- $F$  - siła ciężkości,
- $F_a$  - siła wyporu,
- $F + F_a$  - siła mierzona przez tensjometr.

Siła wyporu jest funkcją liniową głębokości zanurzenia płytki

$$F_a = \rho g l w d \quad (10)$$

gdzie:

- $\rho$  - gęstość cieczy,
- $g$  - 9,81 m/s<sup>2</sup> stała grawitacji,
- $l$  - długość płytki,
- $w$  - grubość płytki,
- $d$  - głębokość zanurzenia.

## 5. METODYKA BADAŃ

Kąt zwilżania, który mierzony jest metodą osadzanej kropli to kąt uśredniony (apparent contact angle), a kąt mierzony metodą Wilhelmięgo to kąt wstępujący (advancing contact angle). Ponieważ chropowatość powierzchni wpływa na wielkość kąta zwilżania, a prawo Younga obowiązuje dla powierzchni idealnie gładkich (rzeczywiste, badane układy fizyczne charakteryzują się zawsze pewną chropowatością) dlatego przed osadzeniem powłok metodą PVD na próbkach metalicznych, próbki te poddawane są procesowi polerowania mechanicznego aż do uzyskania lustrzanego połysku lub, w przypadku próbek z cienkich blach stalowych o grubościach  $0,5 \pm 1,0$  mm, polerowaniu elektropłazmowemu. Pomiary kątów zwilżania (wartości średnie i odchylenia standardowe wyników pomiaru zawierają tab. 2 i 3<sup>3</sup>; wyniki pomiarów wykorzystano w [20] ) wykonano na próbkach o wymiarach 20mm x 20mm x 0,5mm ze stali 1H18N9 pokrytych badanymi powłokami (CrN, CrN-CrAlN, CrAlN, TiCrAlN, CrN-(TiAlN-CrN)<sub>x4</sub>). Powłoki zostały osadzone techniką Arc-PVD. Przed osadzeniem powłok próbki stalowe poddane były procesowi elektropolerowania plazmowego. Wykonano po pięć próbek dla każdej z badanych powłok.

Przed przystąpieniem do pomiaru kątów zwilżania, zarówno metodą osadzanej kropli jak i metodą Wilhelmięgo, próbki odtuszczano w alkoholu etylenowym w płuczce ultradźwiękowej przez 10 minut, a następnie płukano w acetonie i suszono.

Pomiar kąta zwilżania metodą osadzanej kropli wykonano na urządzeniu UDPZ. Na powierzchni próbki, umieszczonej na stoliku urządzenia (rys. 1), osadzano kroplę o objętości 2 $\mu$ l. Po osadzeniu kropli natychmiast wykonywano zdjęcie kropli. Przy użyciu programu pomiarowego wyznaczano wielkość kąta zwilżania. Wykonywano pomiary dla czterdziestu czterech kropli dla każdej z badanych par powłoka-ciecz modelowa.

Pomiar kąta zwilżania metodą Wilhelmięgo wykonywano zgodnie z instrukcją producenta tensjometru K12 Kruss GmbH (rys. 3). Do szklanego naczynia nalewano około 200 ml cieczy modelowej. Naczynie umieszczano w stoliku urządzenia. W specjalnym uchwycie zawieszano badaną próbkę. Próbkę zbliżano do powierzchni cieczy. Uruchamiano tensjometr. Pomiar dokonywany był przez urządzenie automatycznie bez ingerencji operatora. Wykonywano dziesięć pomiarów kątów zwilżania dla każdej badanej pary powłoka-ciecz modelowa.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Adamson, *Physical chemistry of Surfaces*, 5<sup>TH</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York/Chichester/Bristone/Toronto/Singapore.
- [2] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, *Opracowanie metodyki pomiarów kąta zwilżania i napięć międzyfazowych w aspekcie ich wykorzystania do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych (praca niepublikowana)*.
- [3] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Swobodna energia międzyfazowa*, I Wiadomości Chemiczne 1995, 49, 5-6 (301-326).
- [4] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Wyznaczanie swobodna energii powierzchniowej ciał stałych z kąta zwilżania*, II Wiadomości Chemiczne 1995, 49, 7-8 (430 447).

<sup>3</sup> Ze względu na rozmiary tabele zamieszczono na końcu artykułu.

- [5] R. Rogowska, *Metody pomiaru napięć międzyfazowych*, Problemy Eksploatacji 4/2000.
- [6] Jianying Shang, Markus Flury, James B. Harsh, Richard L. Zollars, *Comparison of different methods to measure contact angle of soil colloids*, Journal of Colloid and Interface Science 328 (2008) 299-307.
- [7] T.T. Chau, *A review of techniques for measurement of contact angle and their applicability on mineral surfaces*, Minerals Engineering 22 (2009) 213-219.
- [8] L.B. Gilman *84<sup>th</sup> AOCS Annual Meeting and Expo*, Anaheim, CA April 27, 1993.
- [9] Cristina Vladuta, Luminita Andronic, Maria Visa, Anca Duta, *Ceramic interface properties evaluation based on contact angle measurement*, Surface and Coatings Technology, Science Direct, 202 (2008) 2448-2452.
- [10] Konstantin B. Borisenko, Evangelos A. Evangelou, Qi Zhao, Eric W. Abel, *Contact angles of diiodomethane on silicon-doped diamond-like carbon coatings*, Journal of Colloid and Interface Science 326 (2008) 329-332.
- [11] *K121 Contact Angle- and Adsorption Measuring System, Version 2.1*, Users Manual, Krüss GmbH, Hamburg 1996.
- [12] Abraham Marmur, *Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be?* Langmuir 19 (2003) 8343-8348.
- [13] Abraham Marmur, *Contact angle equilibrium: the intrinsic contact angle*, Journal Adhesion Science Technology, Vo.6, No 6, (1992) 687-701.
- [14] Abraham Marmur, *Thermodynamic aspects of contact angle*, Advances in Colloid and Interface Science, 50 (1994) 121-141.
- [15] Krüss, *DSA Drop Shape Analysis*, Manual, Krüss GmbH, Hamburg 1997.
- [16] R. Rogowska, *Surface free energy of thin-layer coatings deposited by means of the arc-vacuum method*, Problemy Eksploatacji, Maintenance Problems 2/2006 p.193-204.
- [17] M. Pegueroles, F.J. Gil, J.A. Planell, C. Aparicio, *The influence of blasting and sterilization on static and time-related wettability and surface-energy properties of titanium surfaces*, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 3470-3479,
- [18] K. Narayan Prabhu, Peter Fernades, Girish Kumar, *Effect of substrate surface roughness on wetting behaviour of vegetable oils*, Materials and Design 30 (2009) 297-305.
- [19] Rajib Ghosh Chaudhuri, Santanu Paria, *Dynamic contact angle on PTFE surface by aqueous surfactant solution in the absence and presence of electrolytes*, Journal of Colloid and Interface Science 337 (2009) 555-562.
- [20] R. Rogowska, A. Rogowski, *Analiza statystyczna w ocenie poprawności pomiaru kąta zwilżania metodą osadzonej kropli*, Logistyka nr 3/2011 Logistyka – nauka, materiały VIII Konferencji Naukowo-Technicznej „Logitrans” – Logistyka i Systemy Transportowe, Bezpieczeństwo w Transporcie).



Tab. 2. Wartości średnie pomiaru kąta zwilżania metodą Wilhelmiego różnych powłok nałożonych metodą Arc-PVD z wykorzystaniem wybranych cieczy modelowych (liczność próby  $n = 10$ )

	woda	formamid	glikol etylenowy	dijodomet an	$\alpha$ -bromo- naftalen
<b>CrN</b>					
wartość średnia	81,5600	62,0700	56,3300	47,1100	28,8700
odchylenie standardowe $\hat{s}$	2,4282	2,9579	1,8619	2,0393	3,5706
<b>CrAlN</b>					
wartość średnia	72,1900	51,9600	47,0500	44,6100	22,8800
odchylenie standardowe $\hat{s}$	4,3139	2,7641	3,5818	3,9723	3,0821
<b>TiCrAlN</b>					
wartość średnia	70,2300	50,5200	46,5200	45,2900	23,5500
odchylenie standardowe $\hat{s}$	2,8829	2,5914	1,7580	3,1324	2,2619
<b>CrN-CrAlN</b>					
wartość średnia	78,8700	55,8300	50,4700	46,4200	25,3900
odchylenie standardowe $\hat{s}$	4,8769	5,3633	4,1939	3,7679	3,4388
<b>CrN+(TiAlN-CrN)x4</b>					
wartość średnia	81,0200	58,8300	56,9500	47,4300	26,7000
odchylenie standardowe $\hat{s}$	1,7750	1,5734	1,7122	3,1088	3,4303

Źródło: opracowanie własne, na podstawie badań wykonanych w ITeE-PIB.

Tab. 3. Wartości średnie pomiaru kąta zwilżania metodą osadzanej kropli dla różnych powłok nałożonych metodą Arc-PVD oraz dla materiału PTFE z wykorzystaniem wybranych cieczy modelowych (liczność próby  $n = 44$ )

	woda	formamid	glikol etylenowy	dijodometan	$\alpha$ -bromonaftalen	10% glik etyl.	20% glik etyl.	30% glik etyl.	40% glik etyl.	50% glik etyl.	60% glik etyl.	70% glik etyl.	80% glik etyl.	90% glik etyl.	anilina	dimetylo sulfotlenek	gliceryna	alkohol benzyloowy	1,5 pentadiol	
<b>CrN</b>																				
wartość średnia	86,9357	64,6323	61,8230	48,0973	34,8718	85,7720	78,5875	73,8159	74,2600	72,7739	70,8107	71,8318	66,9927	66,4645	39,5493	41,8555	78,7202	32,9768	47,2123	
odchylenie standardowe $\hat{\sigma}$	7,3455	9,4276	4,4732	2,4421	2,3922	1,8498	3,3322	2,6022	1,7111	3,6875	1,8758	3,6142	3,6317	3,1873	2,9383	3,4039	5,4876	4,7762	2,5997	
<b>CrAIN</b>																				
wartość średnia	69,5623	46,1743	38,0218	46,5398	21,7875	77,2964	65,6739	67,1541	61,8418	58,3230	64,7811	56,5855	55,5620	57,9961	28,1282	36,2780	70,2659	16,5957	41,0411	
odchylenie standardowe $\hat{\sigma}$	3,2688	4,8475	3,1922	3,1855	2,4128	4,4450	2,2011	4,4374	4,0825	2,9055	2,3030	2,4167	2,4896	1,7702	2,7748	3,6036	3,5597	4,0896	2,0184	
<b>TiCrAIN</b>																				
wartość średnia	54,2818	44,3170	38,4348	43,0193	27,9841	71,0570	60,2080	59,8414	59,6432	56,6984	59,0225	50,2900	51,3902	55,1434	31,1525	34,5864	63,3407	21,0145	41,5573	
odchylenie standardowe $\hat{\sigma}$	2,4415	3,8227	3,1471	2,2468	2,2650	3,2923	4,0962	3,6942	3,1626	2,5084	2,3362	2,7928	2,8656	3,1138	3,4370	3,3817	2,7864	1,9472	3,1763	
<b>CrN-CrAIN</b>																				
wartość średnia	91,8052	57,9575	51,8639	49,9639	31,8836	74,6534	70,9768	75,4016	70,2232	65,1673	67,8091	67,5064	60,4466	59,8177	34,9923	37,4673	71,8907	24,4205	43,9786	
odchylenie standardowe $\hat{\sigma}$	4,6692	12,7801	5,5426	4,7007	5,7815	7,0003	6,7834	3,9244	3,3254	3,9099	3,5786	3,2215	2,4533	3,7519	2,9716	4,7607	7,1705	3,0532	2,7799	
<b>CrN-(TiAIN-CrN)<sub>x4</sub></b>																				
wartość średnia	79,1977	61,6420	60,9564	47,6461	33,9123	83,3395	63,3011	73,6107	72,2670	71,1968	68,4459	62,4448	60,9109	62,0045	36,0302	46,1177	74,7014	31,1407	47,0280	
odchylenie standardowe $\hat{\sigma}$	8,3173	9,8758	4,8478	4,3229	3,1590	3,2761	3,8219	3,6768	2,1517	2,8177	2,0092	2,4053	1,5348	2,9105	1,9973	3,4203	2,9331	2,4535	2,2421	
<b>PTFE</b>																				
wartość średnia	109,1493	95,9809	90,6975	83,4255	75,5502	107,2586	104,9684	98,1418	100,3116	103,1036	97,6880	95,4327	95,2839	94,4464	78,2100	76,9698	107,7077	71,2407	83,7902	
odchylenie standardowe $\hat{\sigma}$	5,4515	4,7812	4,6573	3,0066	5,1764	6,7874	8,9323	6,8129	6,7582	8,5231	6,0467	4,4524	5,2525	4,5282	5,5934	3,9597	7,4191	5,9848	4,9467	

Źródło: opracowanie własne, na podstawie badań wykonanych w ITeE-PIB.