

A 1300 I/2



ZESZYTY NAUKOWE  
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Nr 10

CHEMIA  
II

WROCŁAW 1955  
PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

## SPIS TREŚCI

1. Dionizy Smoleński i Władysław Czuba, *Badania nad zależnością własności materiału wybuchowego od jego składu i budowy* . . . . . 5
2. Jerzy Schroeder, *Badania nad wpływem różnych dodatków na kinetykę reakcji azotowania węgla wapniowego* . . . . . 13



ZESZYTY NAUKOWE  
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ  
Nr 10

CHEMIA  
II

WROCŁAW 1955  
PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

REDAKTOR ZESZYTÓW NAUKOWYCH  
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

*Igor Kisiel*

REDAKTOR DZIAŁU  
*Zofia Skrowaczewska*

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE — WROCŁAW 1955

|                                           |                                       |
|-------------------------------------------|---------------------------------------|
| Nakł. 800+184. Ark. wyd. 6,75, druk. 5,25 | Oddano do składania 13. VIII. 1955 r. |
| Papier druk. sat. kl. V, 70 g 70 × 100    | Podpisano do druku 29. XI. 1955 r.    |
| Cena zł 13,50                             | Druk ukończono w grudniu 1955 r.      |
| Nr zam. 1054/55                           | F-6-2468                              |

WROCŁAWSKA Drukarnia naukowa

BADANIA NAD ZALEŻNOŚCIĄ WŁASNOŚCI MATERIAŁU  
WYBUCHOWEGO OD JEGO SKŁADU I BUDOWY*DIONIZY SMOLEŃSKI, mgr inż., prof. Katedry Związków Azotowych II**WŁADYSŁAW CZUBA, mgr inż., st. asystent I Katedry Chemii Organicznej*

Porównane zostały własności wybuchowe 3,5-dwunitopirydyny i 3,5-dwunitro-2-hydroksypirydyny z własnościami wybuchowymi związków o podobnej budowie, jak *m*-dwunitrobenzen i 2,4-dwunitrofenol. Własności 3,5-dwunitopirydyny porównano również z własnościami związków o podobnym bilansie tlenowym: 2,4,6-trójnitoluenu i 1,2,5,8-czteronitronaftalenu. Porównane zostały efekty na przebiecie płytek ołowianych, temperatura pobudzenia oraz wrażliwość na pobudzenie materiałem inicjującym.

Zależność między składem i budową strukturalną związku a jego własnościami wybuchowymi była już badana wielokrotnie. Spośród ostatnich prac na ten temat, prace Stettbachera [1] i Löthropa [2] traktują zagadnienie w sposób odmienny; pierwszy większą wagę przywiązuje do budowy związku, drugi uważa, że zasadnicze znaczenie ma bilans tlenowy.

Dla wyjaśnienia związku między budową chemiczną a własnościami wybuchowymi Plec [3] stworzył teorię eksplozoforów i auksoplozów, teorię analogiczną do teorii chromoforów i auksochromów Witta. Auksoplozy modyfikują własności wybuchowe spowodowane obecnością eksplozoforów. Na zasadzie swej teorii Plec przebadiał 11 klas związków organicznych i podzielił wszystkie związki na 8 grup. W teorii Pleca terminy eksplozoforów i auksoplozów nie są ściśle zdefiniowane i mają małe znaczenie praktyczne.

Lothrop i Handrick podali podobną teorię. Grupy nadające związkom organicznym własności wybuchowe nazwali oni plozoforami i podzielili je na pierwotne i wtórne. Inne grupy modyfikujące własności wybuchowe nazwali auksoplozami. Pierwszorzędowe plozofory są to grupy estrowe kwasu azotowego, nitrowe w związkach aromatycznych i alifatycznych oraz nitraminowe; drugorzędowe plozofory to takie grupy, jak np. azowe, nitrozowe, azydowe, nadtlenowe itp. Lothrop i Handrick uważają, że siła materiału wybuchowego dla związków zawierających tylko pierwszorzędowe plozofory jest wprost proporcjonalna do bilansu tlenowego. Według nich spalanie idzie tak daleko, jak tylko jest możliwe utlenianie. Najsilniejszymi materiałami wybuchowymi będą więc związki zawierające pierwszorzędowe plozofory o zerowym bilansie tlenowym,

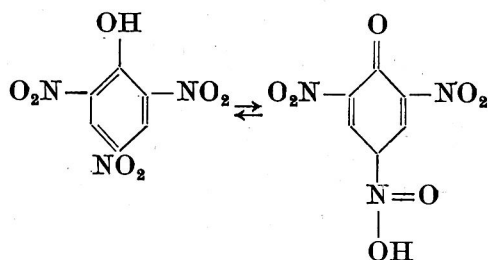


niezależnie od ich budowy. Wpływ drugorzędowych płożorów na siłę materiału wybuchowego jest nieregularny. Lothrop i Handrick nie wyjaśnili wpływu grup auksołożowych, jak  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  itp. na własności wybuchowe. Wykazali oni na szeregu przykładów, że wrażliwość związku wzrasta silnie ze wzrostem bilansu tlenowego i posiada maksimum przy bilansie tlenowym równym zeru.

Inne stanowisko zajmuje Stettbacher, który nie pomija znaczenia bilansu tlenowego dla oceny własności wybuchowych, ale za najważniejszą uważa budowę związku chemicznego. Jako przykład mogą służyć różne pod względem budowy estry kwasu azotowego z jednej strony, a nitrozwiązki aromatyczne z drugiej strony. Estry mają zdolność detonacji dopiero przy bilansie tlenowym większym niż 45%, gdy tymczasem związki nitroaromatyczne detonują przy niedoborze tlenu dwukrotnie większym. Zjawisko to tłumaczy Stettbacher zakładając, że jedno- lub wielopierścieniowe układy aromatyczne posiadają właściwość ułatwiającą rozpad i przyspieszającą detonację. Zapoczątkowanie reakcji rozpadu w jednym miejscu pierścienia przenosi się na cały układ. Napięcie panujące w aromatycznym pierścieniu ma tak znaczny wpływ na własności wybuchowe, że wystarczy już niewielki impuls oksydacyjny, aby doprowadzić związek do wybuchu. Dlatego bilans tlenowy w związkach aromatycznych może być dużo mniejszy niż w związkach łańcuchowych.

Własności wybuchowe związków aromatycznych zależą od ilości grup nitrowych. Robertson [4] wykazał, że zwiększenie ilości grup nitrowych wprowadzonych do pierścienia aromatycznego nie powoduje zwiększenia energii wewnętrznej o stałą wartość. Wielkość tej energii jest różna i zależy od położenia wprowadzonych grup względem innych. Najsilniejszy efekt występuje wówczas, gdy grupy nitrowe znajdują się w położeniu orto względem siebie.

Stettbacher zbadał też wpływ innych grup, jak np.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$  na własności wybuchowe i doszedł do następujących wniosków: grupa hydroksylowa odgrywa podwójną rolę, z jednej strony obniża energię detonacji, z drugiej zaś zwiększa wrażliwość związku. W obecności dwu grup hydroksylowych, np. w przypadku trójnitrorezorecyny związek jest uboższy w energię, ale za to wrażliwy. Stettbacher sądzi, że powodem tego jest przejście w formę chinoidową, podobnie jak u kwasu pikrynowego:

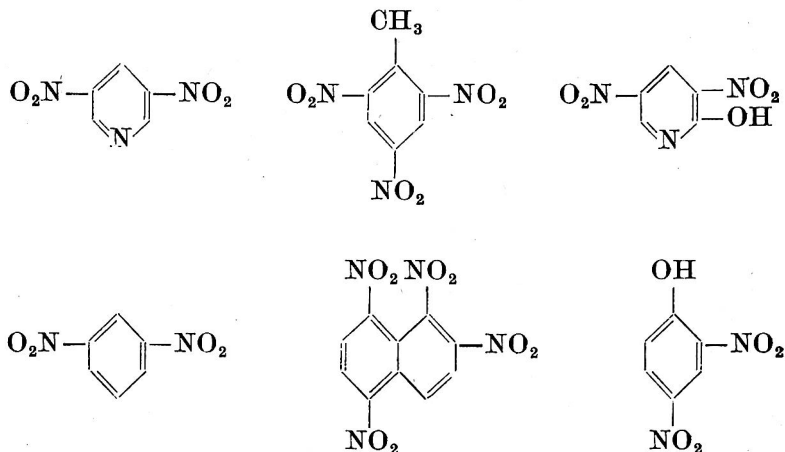


Powiększenie bilansu tlenowego przez wprowadzenie grupy hydroksylowej nie prowadzi do zwiększenia siły wybuchu; zwiększa jedynie wrażliwość. Stettbacher uważa dalej, że obecność grupy metylowej zwiększa energię wybuchu i szybkość detonacji. Na przykład trójnitroksylen posiadający prawie taki sam bilans tlenowy jak m-dwunitrobenzen, a dużo niższy od trójnitrotoluenu, zbliża się swymi własnościami wybuchowymi do własności trójnitrotoluenu, a nie dwunitrobenzenu. Stettbacher mówi o labilizującym wpływie trzeciej grupy nitrowej oraz dalszych takich grup przy porównaniu tetrylu i czteronitroaniliny.

Porównanie związków o podobnej budowie i związków o podobnym bilansie tlenowym może naświetlić, od czego zależą własności wybuchowe, czy jedynie od bilansu tlenowego, czy również od jego budowy.

Do takiego porównania użyte zostały nitrowe pochodne benzenu i naftalenu jako związki o znanych własnościach wybuchowych i nitrowe pochodne pirydyny — związki o nieznanymi własnościach wybuchowych.

Z sześciu teoretycznie możliwych dwunitropochodnych pirydyny 3,5-dwunitropirydyna jest jedynym znanym połączeniem. Oprócz 3,5-dwunitro-2-hydroksypirydyny znana jest jeszcze 3,5-dwunitro-4-hydroksypirydyna. Te nitrowe pochodne pirydyny mają budowę podobną do nitrowych pochodnych benzenu, jak m-dwunitrobenzen i 2,4-dwunitrofenol. Bilans tlenowy pochodnych pirydyny jest jednak lepszy i zbliżony jest do bilansu tlenowego takich związków, jak 2,4,6-trójnitrotoluenu i 1,2,5,8-czteronitronaftalenu. Podobieństwa te skłoniły nas do porównania własności wybuchowych 3,5-dwunitropirydyny z własnościami m-dwunitrobenzenu, trójnitrotoluenu i czteronitronaftalenu, a własności 3,5-dwunitro-2-hydroksypirydyny z własnościami 2,4-dwunitrofenolu.



## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3,5-dwunitropirydyny nie można otrzymać na drodze bezpośredniego nitrowania pirydyny, bo nawet w bardzo drastycznych warunkach nitrowania pirydyny (oleum) otrzymujemy z bardzo małą wydajnością 3-nitropirydynę. Dopiero metoda opracowana przez E. Płażka [5] dała możliwość otrzymania większej ilości powyższego związku, jak również 3,5-dwunitro-2-hydroksypirydyny.

Do obliczenia bilansu tlenowego użyto następującego wzoru:

$$\text{bilans tlenowy w \%} = \frac{\left[ -1600 \left( 2x + \frac{y}{2} - z \right) \right]}{\text{ciężar drobinowy}},$$

gdzie

$x$  — ilość atomów węgla,

$y$  — ilość atomów wodoru,

$z$  — ilość atomów tlenu.

Wartości bilansu tlenowego podane są w tablicy I.

Tablica I

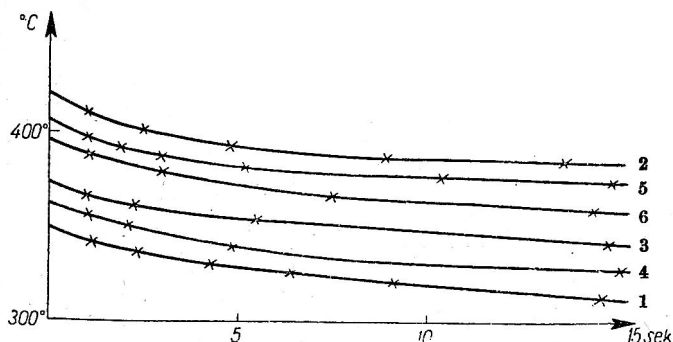
| Lp. | Nazwa związku                   | Wzór sumaryczny   | Ciężar cząsteczkowy | Bilans tlenowy | Temperatura topnienia w °C |
|-----|---------------------------------|-------------------|---------------------|----------------|----------------------------|
| 1   | 3,5-dwunitropirydyna            | $C_5H_3N_3O_4$    | 169,15              | — 71%          | 105—106                    |
| 2   | m-dwunitrobenzen                | $C_6H_4N_2O_4$    | 168,11              | — 95,5%        | 89—90                      |
| 3   | 2,4,6-trójnitoluen              | $C_7H_5N_3O_6$    | 227,3               | — 73,9%        | 78                         |
| 4   | 1,2,5,8-czteronitronaftalen     | $C_{10}H_4N_4O_8$ | 308,16              | — 72,5%        | 198—199                    |
| 5   | 3,5-dwunitro-2-hydroksypirydyna | $C_5H_3N_3O_5$    | 185,1               | — 56,2%        | 176                        |
| 6   | 2,4-dwunitrofenol               | $C_6H_4N_2O_5$    | 184,11              | — 78%          | 113—114                    |

## Wykonanie badań

## Badanie na przebicie płytek ołowianych

Badanie to zostało przeprowadzone w sposób podobny do badań zdolności inicjującej inicjujących materiałów wybuchowych. Próba polegała na zdetonowaniu 1 g badanego materiału, zaprasowanego do gęstości

1,35 g/cm<sup>3</sup> w spłonce umieszczonej na płytce ołowianej o wymiarach 50×50×6 mm. Ładunek zawierał oprócz badanego materiału podsypkę z 200 mg pentrytu i 30 mg azydku i był inicjowany za pomocą lontu czasowego. Otrzymane przebiecie i rysy na płytce ołowianej zostały porównane ze sobą. Otrzymane wyniki obrazuje rys. 1 oraz tablica II.



Rys. 2. Temperatury pobudzenia

1) dwunitropirydyna 3) trotyl 5) dwunitrohydroksypirydyna  
2) dwunitrobenzen 4) czteronitronaftalen 6) dwunitrofenol

Tablica II

| Lp. | Nazwa związku            | Głębokość przebiecia          | Średnica otworu. |         | Objętość otworu       |
|-----|--------------------------|-------------------------------|------------------|---------|-----------------------|
|     |                          |                               | górnego          | dolnego |                       |
| 1   | 3,5-dwunitropirydyna     | —                             | 12,5 mm          | 4 mm    | 1,386 cm <sup>3</sup> |
| 2   | m-dwunitrobenzen         | nie detonuje w tych warunkach |                  |         |                       |
| 3   | trójnitrotoluen          | —                             | 14 mm            | 6 mm    | 1,982 cm <sup>3</sup> |
| 4   | czteronitronaftalen      | —                             | 12,5 mm          | 4,5 mm  | 1,422 cm <sup>3</sup> |
| 5   | dwunitrohydroksypirydyna | —                             | 11 mm            | 2,5 mm  | 0,955 cm <sup>3</sup> |
| 6   | dwunitrofenol            | 4,5 mm                        | 11 mm            | —       | 0,597 cm <sup>3</sup> |

### Pomiar temperatury pobudzenia

Badanie to zostało przeprowadzone dwiema metodami:

- 1) metodą klasyczną,
- 2) według D. Smoleńskiego.

Wyniki pomiarów podaje tablica III oraz rys. 2, na którym ekstrapolowano krzywe do czasu równego zero.

## Badanie wrażliwości na pobudzenie wybuchowym materia- łem inicjującym

Wrażliwość na pobudzenie określono używając coraz to mniejszych ilości pentrytu potrzebnego do całkowitego zdetonowania badanego materiału. Jako miarę wrażliwości przyjęto najmniejszą ilość pentrytu, przy której pięć próbek po 1 g materiału wybuchowego zaprasowanego do gęstości 1,2 g/cm<sup>3</sup> detonuje całkowicie. Badanie przeprowadzone zostało w następujący sposób: w spłonce z zaprasowanym 1 g badanego materiału umieszczano coraz to mniejsze ilości pentrytu oraz każdorazowo 30 mg azydku. Całość była inicjowana za pomocą lontu czasowego.

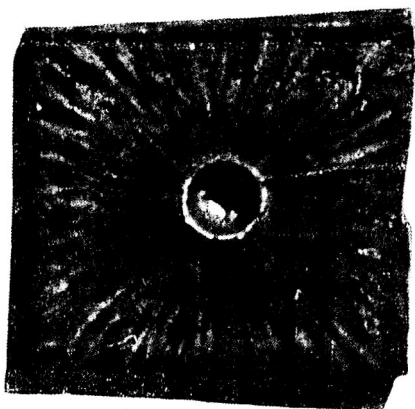
Tablica III

| Lp. | Nazwa związku            | Temperatury pobudzenia    |                        |         | Minimalna ilość pentrytu |
|-----|--------------------------|---------------------------|------------------------|---------|--------------------------|
|     |                          | metodą klasyczną          | według D. Smoleńskiego | $t = 0$ |                          |
| 1   | dwunitopirydyna          | nie daje, wrze w 270—280° | 342°                   | 350°    | 60 mg                    |
| 2   | dwunitrobenzen           | 295°                      | 411°                   | 420°    | 500 mg                   |
| 3   | trójnitrotoluen          | 305°                      | 365°                   | 373°    | 5 mg                     |
| 4   | czteronitronaftalen      | 275°                      | 358°                   | 364°    | 10 mg                    |
| 5   | dwunitrohydroksypirydyna | 285°                      | 398°                   | 408°    | 100 mg                   |
| 6   | dwunitrofenol            | 280°                      | 388°                   | 398°    | 130 mg                   |

### Wnioski z badań

Zestawiając wyniki otrzymane podczas badania na przebicie, widzimy, że nitrowe związki aromatyczne, jak dwunitopirydyna, czteronitronaftalen i trójnitrotoluen, posiadające podobne bilanse tlenowe, dają podobne efekty. Trójnitrotoluen przewyższa dwa pozostałe, tzn. czteronitronaftalen i dwunitopirydynę. Lepszy efekt na przebicie trójnitrotoluen można tłumaczyć, jak Stettbacher, labilizującym wpływem trzeciej grupy nitrowej lub wpływem grupy metylowej, pomimo tego, że nitrotoluen ma z tych trzech związków najgorszy bilans tlenowy.

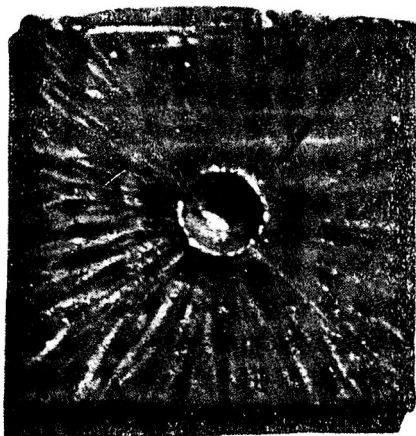
Temperatury pobudzenia nie wykazują dla tych trzech związków zasadniczych różnic. Dopiero badanie wrażliwości na pobudzenie wykazuje, że wrażliwość trójnitrotoluen i czteronitronaftalenu jest kilkakrotnie większa od wrażliwości dwunitopirydyny. Badania temperatury pobudzenia metodą



1



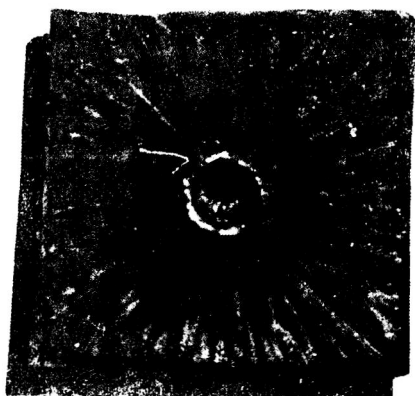
2



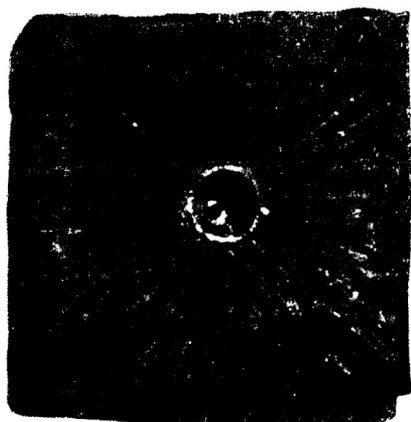
3



4



5



6

Rys. 1

- 1) 3,5-dwunitropirydyna
- 2) m-dwunitrobenzen
- 3) trójnitrotoluen

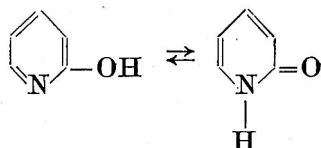
- 4) 1,2,5,8-czteronitronaftalen
- 5) 2-hydroksy-3,5-dwunitropirydyna
- 6) 2,4-dwunitrofenol



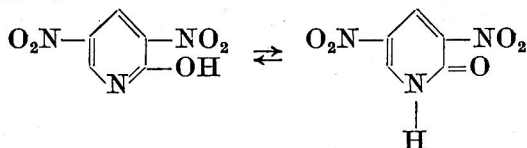
klasyczną u dwunitropirydyny nie dały wyniku, bowiem w temperaturze około 270-280°C cała próbka oddestylowała. Godną uwagi jest dość niska temperatura pobudzenia dwunitropirydyny, otrzymana według D. Smoleńskiego.

Podobieństwo budowy dwunitrobenzenu i dwunitropirydyny nie pociąga za sobą podobieństwa własności wybuchowych. Zasadniczą rolę przy porównaniu tych dwu związków odgrywa bilans tlenowy.

Porównując natomiast dwunitropirydynę i dwunitrohydroksypirydynę z dwunitrobenzenem i dwunitrofenolem, widzimy, że wprowadzenie grupy hydroksylowej do pierścienia benzenowego zmienia własności wybuchowe, a mianowicie u dwunitrofenolu próba na przebicie była pozytywna, podczas gdy dwunitrobenzen w tych warunkach wcale nie detonował. Dwunitrofenol posiada niższą temperaturę pobudzenia od dwunitrobenzenu i kilkakrotnie lepszą wrażliwość. Natomiast obecność grupy hydroksylowej przy pierścieniu pirydynowym daje wręcz odwrotne wyniki: obserwujemy zmniejszenie efektu na przebicie, podwyższenie temperatury pobudzenia i zmniejszenie wrażliwości na inicjowanie. Nienormalne zachowanie się dwunitrohydroksypirydyny można by tłumaczyć zdolnością do izomeryzacji. Jak wiadomo, 2-hydroksypirydyna występuje również w postaci 2-pirydonu [6]:



Również u dwunitrohydroksypirydyny można przypuścić powstanie takiego pirydonu, a nie układu chinoidowego, proponowanego np. dla kwasu pikrynowego przez Stettbachera:



Powstanie takiego pirydonu może tłumaczyć to anormalne zachowanie się dwunitrohydroksypirydyny.

Porównanie własności wybuchowych nitrowych pochodnych pirydyny z nitrowymi pochodnymi benzenu wykazało, że na własności wybuchowe jakiegoś związku nie wpływa jedynie jego bilans tlenowy, ale należy uwzględnić również budowę tego związku.

#### LITERATURA

- [1] A. Stettbacher, Zeitschr. Schiess- und Sprengstoffwesen **11** (1916) 75, 112, 135, 13 (1918) 225, 247.
- [2] W. C. Lothrop i G. R. Handrick, Chem. Rev. **44** (1949) 419.

- [3] W. Plec, *Żurn. Obszcz. Chimmii* **5** (1935) 173.  
[4] R. Robertson, *Journ. Chem. Soc. London* **119** (1921) 1—29.  
[5] E. Płażek, *Rec.* **72**, (1953) 569.  
[6] H. Specker i H. Gawrosch, *Ber.* **75** (1942) 1376.  
[7] H. Maier-Bode i J. Altpeter, *Das Pyridin und seine Derivate* (1934).  
[8] K. Auvers, *Ber.* **65** (1930) 2111.

*Katedra Związków Azotowych II*

*I Katedra Chemii Organicznej*

*Wpłynęło 2. II. 1955 r.*

### ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА ОТ ЕГО СОСТАВА И СТРОЕНИЯ

Сравнены взрывчатые свойства 3,5-динитропиридина, 3,5-динитро-2-окси-пиридина и сходных по строению м-динитробензола и 2,4-динитрофенола. 3,5-динитропиридин сравнен также с соединениями, обладающими сходным кислородным балансом, т. е. 2,4,6-тринитротолуолом и 1,2,5,8-четыренитронафталином. Сравнены эффекты пробивания свинцовых фольг, температура возбуждения и чувствительность на возбуждение инициирующим веществом.

3,5-динитропиридин дает пробивной эффект примерно как тринитротолуол и четыренитронафталин, но его чувствительность на возбуждение меньше, а температура возбуждения мала. Присутствие гидроксильной группы в динитро-оксипиридине влияет на взрывчатые свойства в направлении обратном по сравнению с динитрофенолом и динитробензолом, так как в случае 3,5-динитро-2-окси-пиридина наблюдается уменьшение пробивного эффекта, повышение температуры возбуждения и уменьшение чувствительности. Аномальное поведение динитро-оксипиридина объяснено способностью к образованию 3,5-динитро-2-пиридона.

### INVESTIGATIONS CONCERNING THE RELATION BETWEEN THE PROPERTIES OF EXPLOSIVES, ITS COMPOSITION AND STRUCTURE

The explosive properties of 3,5-dinitropyridine were compared with explosive properties of compounds of similar structure like m-dinitrobenzene and 2,4-dinitrophenol. The properties of 3,5-dinitropyridine and some compounds of similar, oxygen content, like 2,4,6-trinitrotoluene and 1,2,5,8-tetranitronaphthalene were compared. They were compared lead plate tests, temperatures of explosion and explosive sensitivities by using initiators.

It was found a similar effect for lead plate test of 3,5-dinitropyridine, trinitrotoluene and tetranitronaphthalene but explosive sensitivity and explosion temperature of the first were lower. Presence of hydroxy group in dinitrohydroxypyridine causes a change of explosive properties of dinitropyridine in a quite different way when compared to dinitrophenole and dinitrobenzene. It was observed for 3,5-dinitro-5-hydroxypyridine lowering of effect of lead plate test, raising of explosion temperature and lowering of sensitivity. Exceptional behaviour of dinitrohydroxypyridine is explained by facility of 3,5-dinitro-2-pyridine formation.

## BADANIA NAD WPŁYWEM RÓŻNYCH DODATKÓW NA KINETYKĘ REAKCJI AZOTOWANIA WĘGLIKA WAPNIOWEGO

*JERZY SCHROEDER, mgr inż., docent Katedry Technologii Nieorganicznej*

W badaniach nad wpływem różnych dodatków na kinetykę reakcji azotowania węgla wapniowego zastosowano metodę termograwimetryczną przy użyciu wagi sterowanej elektromagnetycznie. Badania wykazały: a) ujemny wpływ dodatku dolomitu, b) ujemne działanie żelaza niezależnie od ilości tego dodatku wymieszanego z karbidem, c) uzyskano potwierdzenie znanego faktu, że sposób wprowadzenia fluorku wapnia do karbidu nie wpływa na przebieg procesu azotowania, d) stwierdzono, że korzystny wpływ chlorku wapnia rośnie z jego stężeniem w karbidzie, e) stwierdzono, że sposób wprowadzenia tego dodatku do karbidu odgrywa decydującą rolę. Wyniki tych badań w zestawieniu ze znanymi już faktami pozwalają na wysunięcie twierdzenia, że chlorek wapnia razem z cyjanamidkiem wapnia „katalizującym” proces azotowania oraz z siarczkiem wapnia, działającym w tym przypadku jako inhibitor, tworzą grupę substancji, które w tym procesie działają podobnie, jak katalizatory w reakcjach jednofazowych. Substancje należące do tej grupy działają intensywniej, gdy są wtopione w karbid, a nie tylko mechanicznie z nim wymieszane.

### 1. CEL PRACY

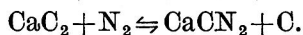
Praca ta, poprzez systematyczne badania nad wpływem różnych dodatków na szybkość azotowania karbidu wapniowego, miała na celu znalezienie sposobów i dróg prowadzących do usprawnienia produkcji azotniaku oraz do podniesienia wydajności procesu azotowania karbidów niskoprocentowych, tzn. takich, jakie obecnie są dostarczane oddziałowi produkującemu azotniak.

Pracę tę podjęto jesienią 1952 r. na życzenie wysunięte ze strony przemysłu. Była ona i jest nadal wykonywana w ścisłym porozumieniu z Instytutem Syntezy Chemicznej w Gliwicach, a szczególnie z Oddziałem Chorzowskim tego Instytutu, który jest stale informowany o postępach prac nad tym tematem.

## 2. PODSTAWY TEORETYCZNE

Produkcja azotniaku polega na działaniu azotem na karbid wapniowy w temperaturze około 1100° C. Karbid stosowany w technice do otrzymywania azotniaku zawiera od około 70% do około 80% węgla wapniowego oraz tlenek wapnia i stosunkowo drobne ilości takich zanieczyszczeń, jak  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ .

Węgiel wapniowy reaguje z azotem w myśl równania



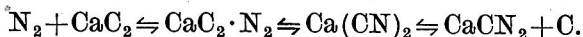
Powstający w czasie reakcji grafit zabarwia azotniak na kolor ciemnoszary. Czysty cyjanamidek wapniowy jest barwy śnieżnobiałej. Otrzymywany produkt zawiera:

|       |                                                                       |
|-------|-----------------------------------------------------------------------|
| około | 20—22% N                                                              |
| „     | 20% CaO                                                               |
| „     | 12% C                                                                 |
| „     | 5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ i $\text{SiO}_2$ |

oraz całą ilość wprowadzonego do karbidu dodatku, który posiada własność przyspieszania procesu azotowania (np.  $\text{CaF}_2$  lub  $\text{CaCl}_2$ ).

Reakcja wiązania azotu przez węgiel wapniowy jest reakcją egzotermiczną. W temperaturze 1100° C ciepło wiązania azotu wynosi 67070 cal [1].

Azotowanie węgla wapniowego jest reakcją odwracalną, zdążającą do stanu równowagi. Mechanizm tej reakcji dotychczas nie jest w pełni wyjaśniony. Najprawdopodobniej [2] najpierw tworzy się cyjanek wapniowy, który następnie przechodzi w cyjanamidek. Całość tego procesu można schematycznie przedstawić w następujący sposób [3]: najpierw następuje adsorpcja azotu w miejscach aktywnych karbidu, następnie tworzenie cyjanku wapniowego jako produktu pośredniego, a wreszcie rozkład cyjanku z utworzeniem cyjanamidku wapniowego w myśl równania



Za przyjęciem tworzenia się cyjanku jako produktu pośredniego przemawiają następujące fakty:

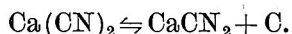
1. Przez gwałtowne schłodzenie azotowanego karbidu otrzymuje się produkt zawierający również i cyjanek.

2. Podczas azotowania węgla wapniowego zawsze otrzymuje się produkt mniej lub więcej spieczony, nawet jeżeli proces ten prowadzi się w tak niskiej temperaturze jak 800° C. Wskazuje to na przejściowe

pojawienie się fazy ciekłej. Ponieważ temperatura eutektyczna układu  $\text{CaC}_2\text{—CaCN}_2\text{—C}$  (w obecności  $\text{CaO}$ ) wynosi  $1146^\circ\text{C}$ , a żaden ze składników tego układu nie posiada tak niskiej temperatury mięknięcia, można więc sądzić, że fazę ciekłą stanowi cyjanek wapniowy posiadający temperaturę topności  $640^\circ\text{C}$ .

3. Przez azotowanie węgla wapniowego z zastosowaniem topników i pod ciśnieniem 55 atm można otrzymać cyjanek wapnia bez konieczności gwałtownego schładzania.

Teoria tworzenia się cyjanku wapniowego jako produktu pośredniego znalazła potwierdzenie w wynikach badań nad układem [4]:

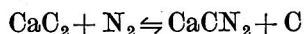


Rozpad cyjanku wapniowego do cyjanamidku jest reakcją egzotermiczną ( $\Delta H_{\text{obl.}} = -38,5 \text{ kcal}$ ), a więc w zakresie wyższych temperatur równowaga jej przesunąć się będzie w kierunku cyjanku wapniowego. Stwierdzono, że w układzie tym w zakresie temperatur powyżej  $1164^\circ\text{C}$  istnieją trzy fazy:

1. Faza gazowa składająca się z par cyjanku wapniowego.
2. Faza stała, którą stanowi węgiel.
3. Faza ciekła złożona z roztworu  $\text{Ca}(\text{CN})_2\text{—CaCN}_2$ .

Skład układu jest jednoznaczna funkcją temperatury. W miarę wolnego opadania (jednakże nie poniżej temperatury  $1164^\circ\text{C}$ ) lub podnoszenia temperatury ustala się stosunek  $\text{Ca}(\text{CN})_2\text{:CaCN}_2$ , odpowiadający równowadze dla danej temperatury. W układzie ochłodzonym do temperatury  $1164^\circ\text{C}$  zaczyna się pojawiać stały cyjanamitek wapniowy jako nowa, czwarta już faza. A więc w myśl reguły faz, przy dwóch składnikach niezależnych układ staje się niezmienny. Przy dalszym odprowadzaniu ciepła temperatura pozostaje bez zmian aż do chwili całkowitego wydzielienia się stałego cyjanamidku wapnia. Jest to wywołane egzotermicznością reakcji rozpadu cyjanku wapniowego do cyjanamidku. Poniżej temperatury  $1164^\circ\text{C}$  stosunkowo drobne ilości cyjanku wapniowego mogą istnieć tylko w formie kryształów mieszanych z cyjanamidkiem wapnia. Dodatki fluorku lub chlorku wapnia obniżają temperaturę topności układu.

Badania H. H. Francka i H. Heimanna [5] nad równowagą reakcji wiązania azotu przez węgiel wapniowy doprowadziły do stwierdzenia, że układ



poniżej około 20% stopnia azotowania jest układem dwuzmiennym, gdyż z tworzącego się  $\text{CaCN}_2$  i niezazotowanego jeszcze  $\text{CaC}_2$  powstaje stały roztwór. Przy średnim stopniu zazotowania w granicach od 20 do 85% w temperaturze około  $1145\text{—}1160^\circ\text{C}$  prężność azotu nad układem jest

jednoznaczną funkcją temperatury, a więc układ jest jednozmienny. Przy zazotowaniu powyżej 85% układ znowu staje się dwuzmienny, ponieważ pozostały węgiel wapnia tworzy roztwór stały z cyjanamidkiem. Tylko przy średnim zazotowaniu mamy do czynienia z układem składającym się z czterech faz. Jest to wywołane ograniczoną wzajemną rozpuszczalnością węgla i cyjanamidu wapniowego. W związku z tym, w tym zakresie zazotowania występują, jako odrębne fazy, roztwory stałe  $\text{CaC}_2$ — $\text{CaCN}_2$  i  $\text{CaCN}_2$ — $\text{CaC}_2$ , a oprócz tego C i N. Poniżej 20% i powyżej 85% stopnia zazotowania układ staje się układem trójfazowym.

H. H. Franck i H. Heimann ustalili, że w zakresie średniego stopnia zazotowania w stanie równowagi prężność azotu nad cyjanamidkiem zmienia się wraz ze wzrostem temperatury w sposób następujący (do temperatury topliwości):

| Temperatura<br>°C  | 950 | 1000 | 1050 | 1080 | 1100 | 1130 | 1146 |
|--------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| Ciśnienie<br>mm Hg | 5   | 12   | 26   | 40   | 60   | 98   | 130  |

oraz powyżej tego punktu:

| Temperatura °C  | 1146 | 1150 | 1170 | 1200 | 1240 |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| Ciśnienie mm Hg | 130  | 135  | 154  | 183  | 220  |

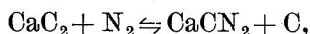
Stosowane w technice takie dodatki przyspieszające proces azotowania karbidu, jak chlorek czy fluorek wapniowy, powodują obniżenie prężności azotu nad cyjanamidkiem wapniowym [1].

| Temperatura °C | Ciśnienie azotu w mm Hg |                                |
|----------------|-------------------------|--------------------------------|
|                | bez dodatków            | z 20% dodatkiem $\text{CaF}_2$ |
| 1000           | 12                      | 10                             |
| 1100           | 50                      | 30                             |
| 1200           | 183                     | 52                             |

Dodatki te równocześnie powodują obniżenie temperatury topliwości:

| Układ                                                      | Temperatura topliwości w °C |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{CaC}_2$ — $\text{CaCN}_2$ — (CaO)                   | 1146                        |
| $\text{CaC}_2$ — $\text{CaCN}_2$ — (CaO) — $\text{CaF}_2$  | 953                         |
| $\text{CaC}_2$ — $\text{CaCN}_2$ — (CaO) — $\text{CaCl}_2$ | 730                         |

A. Cochet [6] w swych termograwimetrycznych badaniach nad równowagą reakcji azotowania węgla wapniowego stwierdził, że w granicach temperatur 1200–1390° C przeważa reakcja:



powyżej zaś 1400° C reakcja:



Stwierdził on również na podstawie wyników swoich własnych badań oraz badań innych autorów, że w zakresie temperatur do około 1130° C można otrzymać produkt zawierający do 29% azotu. Przy azotowaniu w wąskim zakresie temperatur od 1130 do 1200° C zawartość azotu w produkcie gwałtownie spada, czego skutkiem jest to, że w technice otrzymuje się produkty zawierające około 22% azotu. W zakresie temperatur od 1200 do 1500° C zawartość azotu w produkcie maleje, jednakże już nie tak gwałtownie. W temperaturach powyżej 1500° C rozkłada się cyjanamdek wapniowy w znacznym stopniu, a powyżej 1600° C wapń powstający z tego rozkładu całkowicie wysublimowuje.

W procesie azotowania węgla wapniowego można wyodrębnić cztery etapy:

1. Pierwszy etap to tzw. *okres indukcji reakcji azotowania*, która w tym okresie przebiega opornie. Prawdopodobnie początkowe hamowanie reakcji azotowania jest rezultatem procesu tworzenia się zarodków nowej fazy.

2. Następny etap to *okres reakcji pierwszego rzędu*, której stałą szybkości określa się równaniem:

$$k = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$$

lub

$$k = \frac{2,303}{\Delta t} \cdot \log \frac{a}{a-x},$$

gdzie:

$k$  — stała szybkości reakcji,

$a$  — ilość azotu teoretycznie możliwa do związania,

$x$  — ilość azotu związana w czasie  $\Delta t$ .

3. W następnym okresie szybkość reakcji prawdopodobnie zależna jest od szybkości dyfuzji azotu poprzez materiał zazotowany.

4. Wreszcie czwarty, końcowy etap, zwany okresem doazotowywania, charakteryzuje się nadzwyczaj powolnym wiązaniem stosunkowo drobnych już ilości azotu.



Zagadnienie wpływu dodatków na szybkość azotowania karbidu wapniowego było tematem prac szeregu autorów z Polzeniuszem [7], Bredigiem [8, 9], Foersterem [10] i Franckiem [11] na czele.

Rodak nasz F. E. Polzeniusz stwierdził korzystny wpływ dodatku  $\text{CaCl}_2$  na szybkość azotowania, a wynalazek jego (patent D. R. P. 163 320 z dnia 11. 11. 1901) dał podstawę do opracowania metody otrzymywania azotniaku w piecu tunelowym, która znana jest w literaturze pod nazwą metody Polzenius-Krauss.

Stosowanie fluorku wapniowego zabezpieczył w 1906 r. ochroną patentową F. Carlson (patent brytyjski E. P. 15 445).

A. Fra ck wraz ze współpracownikami uzyskali ochronę patentową dla stosowania azotniaku jako dodatku przyspieszającego wiązanie azotu przez karbid (patent D. R. P. 293 308).

W praktyce przemysłowej jako dodatki przyspieszające azotowanie karbidu stosuje się  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{CaCN}_2$ .

Stwierdzono, że korzystnie wpływa również dodatek  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  oraz węgla aktywnego sporządzonego z cukru. Podczas stosowania jako dodatków  $\text{NaCl}$  i  $\text{KCl}$  prócz cyjanamidku wapniowego tworzy się również cyjanek wapniowy.

Hamująco na przebieg reakcji azotowania wpływają  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  i  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  oraz tlenki glinu, magnezu, krzemu i żelaza. Natomiast dodatek koksu nie daje żadnego efektu.

Dodatni wpływ chlorku i fluorku wapniowego polega, jak już była o tym mowa, na obniżaniu prężności azotu nad cyjanamidkiem wapniowym i obniżaniu temperatury topliwości układu  $\text{CaC}_2\text{—CaCN}_2\text{—CaO}$ . Prócz tego przy stosowaniu tych dodatków otrzymuje się azotniak bardziej miękki, co obniża koszty mielenia.

Dodatek azotniaku (cyjanamidku wapniowego) prawie zupełnie likwiduje okres indukcji przez wprowadzenie przed rozpoczęciem procesu azotowania fazy, która ma powstać w wyniku przebiegu tego procesu.

H. H. Franck i H. Endler [12] stwierdzili, że jest rzeczą obojętną, czy fluorek dodaje się do karbidu na drodze mechanicznego wymieszania, czy też wtopienia w karbid. Maksimum przyspieszenia badacze ci uzyskali przy 2% dodatku  $\text{CaF}_2$ . Dalsze powiększanie ilości tego dodatku nie wpływa już na szybkość procesu wiązania azotu. Natomiast cyjanamitek wapnia stopiony z węglikiem wapniowym działał znacznie intensywniej aniżeli wprowadzony przez mechaniczne wymieszanie. Badacze ci stwierdzili również, że szybkość azotowania rośnie wraz ze wzrostem ilości dodawanego cyjanamidku wapniowego. Porównują oni rolę dodawanego cyjanamidku z działaniem katalizatorów w reakcjach jednofazowych, gdzie działanie to jest proporcjonalne do stężenia katalizatorów. Natomiast wpływ fluorku przyrównują do działania katalizato-

rów w reakcjach wielofazowych, jako niezależny od stężenia tego dodatku. Został również stwierdzony przez tych badaczy ujemny wpływ siarczku wapniowego na szybkość wiązania azotu przez karbid i to tym bardziej ujemny, im większą ilość tego dodatku zastosuje się.

Podobnie jak sam mechanizm reakcji azotowania węgla wapniowego, tak i rola dodatków przyspieszających bieg tego procesu nie jest dotychczas w pełni wyjaśniona.

Na szybkość procesu azotowania wpływa w znacznej mierze stopień rozdrobnienia karbidu. Im większe rozdrobnienie, tym szybszy przebieg azotowania.

Wzrost temperatury wpływa korzystnie na szybkość procesu azotowania karbidu. W okresie reakcji pierwszego rzędu przy podniesieniu temperatury o  $10^{\circ}$  stała szybkości reakcji rośnie o 15–18% [1]. Mimo korzystnego wpływu wzrostu temperatury na kinetykę procesu azotowania nie powinno się przekraczać temperatury  $1130^{\circ}\text{C}$  ze względów, które zostały wyjaśnione przy okazji omawiania termodynamiki reakcji azotowania węgla wapniowego.

### 3. OPIS METODY ZAPŁONOWEJ

Azotniak wytwarza się u nas metodą zapłonową (Franck-Caro), która w najogólniejszych zarysach przedstawia się następująco: Wypływający z pieców elektrycznych karbid odbiera się do panwi żeliwnych pojemności około 1 tony. Panwie z karbidem przetacza się do hali, zwanej chłodnią, gdzie pozostawia się je zależnie od pory roku na czas od 8 do 16 godzin. Następnie panwie wraz z karbidem przenosi się za pomocą kranu elektrycznego na wagę. Tutaj doważa się dodatki przyspieszające proces azotowania. W naszym przemyśle stosuje się około 10% dodatek azotniaku oraz około 1% dodatek fluorytu. Panwie z blokami karbidu i doważonymi dodatkami przetacza się na łamacze szczękowe. Karbid kruszy się na gorąco, tzn. pozostaje on w chłodni tak długo, aż przy rozkruszeniu wewnątrz bloku karbidowego osiągnie temperaturę ciemnego żaru. Łamanie karbidu na gorąco uniemożliwia lub utrudnia reakcję węgla wapniowego z wilgocią zawartą w powietrzu — reakcję prowadzącą do wywiązywania się acetyleny. Kruszenie wstępne przeprowadza się na łamaczach szczękowych i walcach. Karbid pokruszony wraz z dodatkami przenosi się za pomocą konwojera kubelkowego do zasobników nad młynami. W celu zabezpieczenia się przed eksplozją wszystkie dalsze operacje aż do momentu napełnienia reaktorów (zwanych koszami) mielonym karbidem przeprowadza się w atmosferze beztlenowej; tak więc zasobniki na karbid kruszony, młyny i transportery ślimakowe mielonego karbidu wypełnione są azotem. Szczególnie ważne jest utrzymywanie w młynach nadciśnienia azotu wysokości kilku milimetrów słupa wody.

Wymagany jest wysoki stopień rozdrobnienia odpowiadający maksimum 10% pozostałości na sicie o 4900 oczkach na  $\text{cm}^2$ .

Mlewo opuszczające młyny transportuje się ślimakami do punktów napełniania reaktorów. Cylindryczne kosze (reaktory) o średnicy zweżającej się ku dołowi sporządzone są z perforowanej blachy. Przed napełnianiem kosze wyściela się fałdowanym papierem, u góry zakłada ramę, utrzymującą w położeniu centrycznym żelazną rurę o średnicy zweżającej się ku dołowi, waży się i następnie napełnia mielonym karbidem. Stosuje się kosze o pojemności około 2 ton karbidu. Po napełnieniu kosz jest powtórnie ważony, a po zważeniu wstawia się go za pomocą kranu elektrycznego do pieca.

Piec składa się z żelaznego płaszcza, wewnątrz wymurowanego kształtkami szamotowymi, oraz z pokrywy. W pokrywie zaopatrzonej w dwa uchwyty znajduje się jeden otwór umieszczony centrycznie, służący do wstawiania i umocowywania elektrody, oraz jeden lub dwa zamykane otwory do odpowietrzania i ewentualnie do obserwacji. U dołu pieca znajduje się przewód z zaworem i manometrem, doprowadzający azot.

Kosz wypełniony mielonym karbidem po umieszczeniu w piecu spoczywa na pierścieniu wspornym, przyłączonym do jednego z doprowadzeń prądu.

Po umieszczeniu kosza w piecu zdejmuje się ramę przytrzymującą centrycznie umieszczoną rurę żelazną o średnicy 35 mm, po wyjęciu której pozostaje w karbidzie kanał sięgający dna kosza. Następnie zakłada się pokrywę dokręcając ją śrubami zawiasowymi do pieca i poprzez środkowy otwór wstawia w uformowany kanał karbidowy tzw. elektrodę, która jednym końcem styka się z dnem kosza, a drugim jest umocowana do pokrywy pieca przyłączonej do jednego z doprowadzeń prądu. Elektrodę stanowi pręt węglowy o średnicy około 10 mm, na obu końcach zaopatrzony w rurki grafitowe sklezione z prętem węglowym masą elektrodową. Po założeniu elektrody i przepłukaniu pieca azotem włącza się prąd elektryczny.

Do ogrzewania pieców stosuje się prąd zmienny o napięciu około 80 V i natężeniu 60–150 A. Rozżarzona elektroda nagrzewa ściany kanału karbidowego inicjując reakcję azotowania. Gdy ściany kanału nagrzewają się do temperatury około  $1000^{\circ}\text{C}$ , co zwykle trwa około 2 godz., wyłącza się prąd i wyjmuje elektrodę. Wywiązujące się ciepło reakcji nagrzewa dalsze partie karbidu, tak że proces azotowania przebiega już dalej bez doprowadzania ciepła z zewnątrz. Czas nagrzewania prądem elektrycznym zależy od rodzaju karbidu, a zwłaszcza od ilości zawartego w nim węgla wapniowego, od charakteru zanieczyszczeń, od rodzaju dodatków, stopnia rozdrobnienia itd.

Czas przebywania 2-tonowego reaktora w piecu wynosi około 36 godz., w tym proces azotowania trwa około 30 godz., reszta przypada na chłodzenie zazotowanego materiału.

Następnie zdejmuje się pokrywę, kosz zaś po wyciągnięciu z pieca przenosi się na wagę. Różnica ciężarów po i przed azotowaniem oraz wynik analizy określający procentową zawartość węgla wapniowego w azotowanym karbidzie dają podstawę do obliczenia tzw. wydajności z wywagi ( $\beta$ ). Kosze z azotniakiem przewozi się do hali zwanej chłodnią azotniaku.

Azotniak produkowany tą metodą w koszach 2-tonowych zawiera jeszcze około 2%  $\text{CaC}_2$ . W celu usunięcia resztek niezazotowanego węgla wapniowego bloki azotniaku kruszy się na łamaczach szczękowych lub młotowych, miele w młynach w atmosferze bezolejowej, a następnie poddaje się tzw. procesowi odgazowania. Proces ten prowadzi się w obrotowych bębnach zwanych odgazownikami, do których doprowadzany jest w sposób ciągły mielony azotniak surowy i wstrzykiwana równocześnie taka tylko ilość wody, aby nastąpił rozkład  $\text{CaC}_2$ . Po odgazowaniu azotniak zawiera jeszcze do 0,02%  $\text{CaC}_2$ , którego zawartość spada po upływie doby do około 0,01%.

#### 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### OPIS APARATURY

W badaniach nad kinetyką azotowania karbidu wapniowego stosowano dotychczas metodykę polegającą na pomiarach zmian ciśnienia azotu znajdującego się w zamkniętej przestrzeni reakcyjnej, w której umieszczano próbki karbidu poddawanego procesowi azotowania.

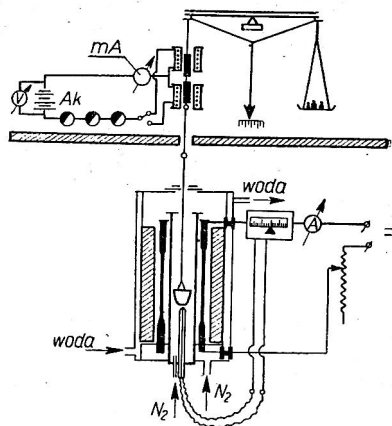
Nasze badania zostały oparte na pomiarach przyrostu na ciężarze próbek karbidu w czasie trwania procesu azotowania. Zostało to umożliwione dzięki zastosowaniu tzw. termowagi sterowanej elektromagnetycznie.

Zasadę działania termowagi poznamy ze schematu (rys. 1), a zdjęcie fotograficzne (rys. 2) przedstawia całość aparatury.

W miejsce lewej szalki wagi analitycznej typu Bungego oraz po usunięciu urządzenia aretującego tę szalkę zawieszono nić kwarcową, na której kolejno podwieszono:

1) dwa walce z miękkiego żelaza, objęte dwiema cewkami zasilanymi prądem pobieranym z akumulatora. Cewki te umieszczone są na stelażu, umożliwiającym centryczne ich ustawienie (rys. 3);

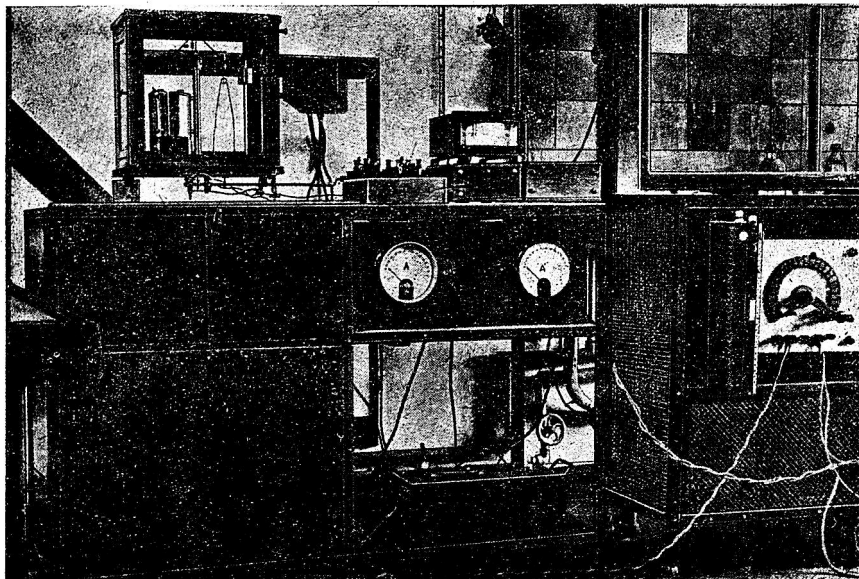
2) drut u dołu zakończony haczykiem, sięgający poprzez otwory w podstawie wagi i blacie stołu do przestrzeni ponad piecem;



Rys. 1

3) drut platynowy z zawieszonym na nim tygłem niklowym, zawierającym próbkę badanego karbidu. Drut ten wraz z tygłem sięga w głąb pionowo ustawionego rurowego pieca silitowego.

Przyrost czy ubytek na ciężarze kompensuje się przez doprowadzenie odpowiedniej ilości prądu do cewki górnej lub dolnej. Działanie przycią-



Rys. 2

gające jednego z elektromagnesów na żelazne walce pozwala na sprowadzenie wahań wagi do położenia zerowego. Ilość doprowadzanego prądu reguluje się trzema opornicami pracującymi w sposób ciągły i mierzy za pomocą czułego miliamperomierza. Krzywa cechowania pozwala na odczytywanie przyrostów lub ubytków na ciężarze, odpowiadających wielkościom miliamperów, odnotowywanych w określonych odstępach czasu, np. co jedną lub co kilka minut.

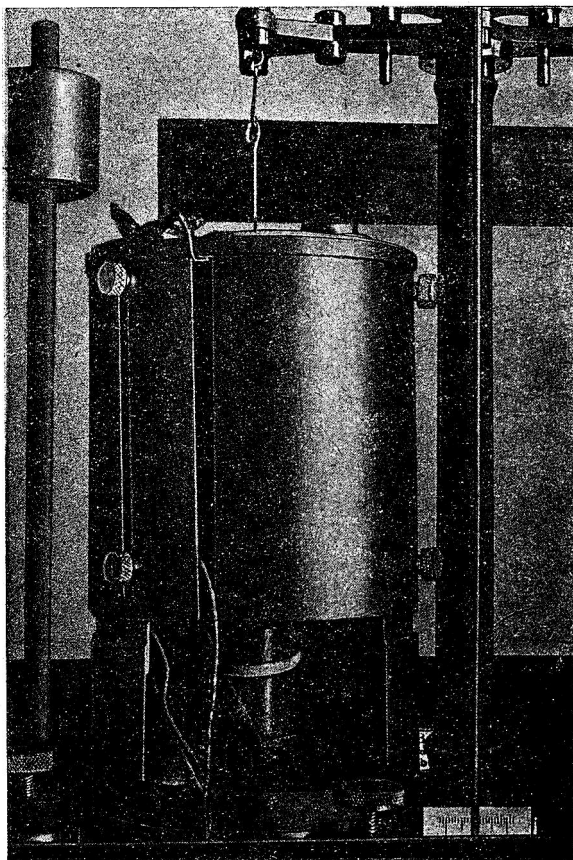
Pionowo ustawiony piec silitowy zaopatrzony jest w gazoszczelną rurę ogniotrwałą od góry otwartą, a u dołu zaopatrzoną w hermetyczne zamknięcie, w którym tkwi doprowadzenie azotu oraz wyprowadzenie końcówek termopary (Pt—Pt/Rh), posiadającej osłonę z materiału ogniotrwałego i gazoszczelnego. Termopara sięga od dołu w głąb pieca na około 1 cm poniżej dna tygla zawieszonego na wadze i jest połączona z termoregulatorem.

Do przestrzeni reakcyjnej wprowadza się azot pozbawiony resztek tlenu oraz śladów wilgoci. Usuwanie tlenu przeprowadza się przez przepuszczenie azotu przez rurę gazoszczelną, wypełnioną siatkami miedzia-

nymi, a ogrzewaną spiralą grzejną, zasilaną prądem elektrycznym. Suszenie polega na przepuszczaniu azotu przez dwie kolumnenki, zaopatrzone w wkładki porolitowe, wypełnione stężonym kwasem siarkowym, a następnie przez jedną wieżyczkę wypełnioną bezwodnym chlorkiem wapniowym i wreszcie przez wieżyczkę z pięciotlenkiem fosforu.

Piec umieszczony jest w naczyniu o podwójnych ścianach, stanowiących chłodnicę wodną. Do przestrzeni, w której tkwi piec, również doprowadza się azot, tak że cały piec pracuje w atmosferze beztlenowej.

Wszystkie operacje wstępne z karbidem, jak przesypywanie, przesiewanie, mieszanie z określoną ilością dodatków, napełnianie tygli itp. wykonuje się w atmosferze suszonego azotu. Do tego celu służy żelazna skrzynia zaopatrzona od góry w płytę wziernikową, z zainstalowanym wewnętrznym oświetleniem elektrycz-



Rys. 3

nym i z wmontowanymi w ściany boczne długimi rękawicami gumowymi. Próbkę karbidu wraz z niklowymi tyglami umieszcza się w szklanych naczynkach wagowych zamykanych na szlify. Aby utrudnić zetknięcie się karbidu z wilgocią zawartą w powietrzu, co grozi w momencie otwarcia naczynka wagowego, zawieszania tygla na drucie platynowym i wprowadzania go do wnętrza pieca, powierzchnię próbki karbidu pokrywa się uprzednio odważonym krążkiem cienkiego celofanu o średnicy odpowiadającej wewnętrznej średnicy tygla. Krążek ten jeszcze przed zainicjowaniem reakcji azotowania ulega spopieleniu.

Starano się o zachowanie identycznych warunków prowadzenia procesu azotowania, takich jak czas przepłukiwania aparatury oczyszczonym



azotem, czas nagrzewania do temperatury 900° C, w której przeprowadzono niemal wszystkie badania, szybkość przepływu azotu poprzez aparaturę, wielkość naważki karbidu (około 25 g) itp. Brak „programowego ogrzewania” pieca utrudniał uzyskiwanie żądanej temperatury zawsze w tym samym czasie.

Badania nad kinetyką azotowania karbidu prowadzono w temperaturze 900° C., tzn. w zakresie temperatur, w których proces ten przebiega jeszcze dość powoli, chodziło bowiem o to, aby tym wyraźniej zaznaczały się różnice we wpływie różnych dodatków. Wszystkie badania przeprowadzano bądź na niskoprocentowym (67,2% CaC<sub>2</sub>) technicznym karbidzie mielonym, bądź też na próbkach karbidu spreparowanych w laboratorium Chorzowskiego Oddziału Instytutu Syntezy Chemicznej. Pewne badania przeprowadzono na karbidzie kruszonym o średnicy ziarna 1–2 mm.

Przed rozpoczęciem badań przepłukiwano aparaturę azotem w ciągu 2,5 godz., zawieszano na wadze tygiel z próbką badanego karbidu, wagę tarowano i rozpoczynano nagrzewanie pieca. Od tego momentu notowano czas poszczególnych odczytów na miliamperomierzu i termoregulatorze. Wyniki badań przeliczano na 100 g badanego karbidu i nanoszono na układ współrzędnych wykreślając krzywe szybkości azotowania. Tablice od XVII do LXXVII z wynikami poszczególnych prób umieszczono na końcu „Części doświadczalnej” tej pracy.

Ponieważ poszczególne próbki karbidu różniły się między sobą nie tylko rodzajem, ilością i sposobem wprowadzenia dodatków, ale również procentową zawartością CaC<sub>2</sub>, aby uzyskać ściśle dane porównawcze obliczono wydajność azotowania (tzn. wydajność z wywagi) posługując się następującym wzorem:

$$\beta = \frac{228,7 \cdot b \cdot 100}{a(100 - b)},$$

gdzie

- $\beta$  — wydajność z wywagi wyrażona w procentach,
- $a$  — procentowa zawartość CaC<sub>2</sub> w badanym karbidzie,
- $b$  — procentowa zawartość N w zazotowanym materiale w momencie, dla którego obliczano wydajność azotowania.

Wydajność obliczono na podstawie wyników poszczególnych badań:

- a) dla momentu, w którym osiągnięto temperaturę 900° C,
- b) po jednej godzinie azotowania,
- c) po dwóch godzinach azotowania,
- d) po trzech godzinach azotowania.

Wyniki średnie dla badań przeprowadzonych w identycznych warunkach zestawiono w tabeli zbiorczej (tabl. LXXVIII), umieszczonej na końcu „Części doświadczalnej” tej pracy.

Wyniki badań wskazują na to, że zastosowanie termowagi sterowanej elektromagnetycznie pozwoliło na osiągnięcie wysokiej precyzji pomiarów oraz stosunkowo dużej powtarzalności wyników.

Najwięcej zastrzeżeń budzi pomiar temperatury, mimo że termoregulator (przy zastosowaniu bocznika prądu zasilającego piec) pracował sprawnie utrzymując żadaną temperaturę w granicach dokładności  $\pm 10^\circ \text{C}$ . Idealnie przeprowadzony pomiar temperatury musiałby polegać na wskazaniach termopary tkwiącej w azotowanym materiale. Przy pomiarach dokonywanych na termowadze byłoby to bardzo trudne do wykonania z uwagi na konieczność zapewnienia swobody wahań wagi i musiałoby się odbić na precyzyjności jej wskazań. Prócz tego azotowany karbid ulega spieczeniu, co za każdym razem powodowałoby zniszczenie osłonki termopary. Inni badacze rozwiązywali to zagadnienie w ten sposób, że albo spojenie termopary tkwiącej w osłonce dotykało łódeczki zawierającej azotowaną próbkę karbidu, albo też, jak w badaniach Francka i Endlera [12], spoczywało bezpośrednio na powierzchni badanego karbidu. Autorzy ci obliczyli na podstawie wyników swych badań stałe szybkości reakcji azotowania dla poszczególnych zakresów temperatur, których średnie wartości zawarte są w tablicy 1.

Tablica I

| Lp. | Rodzaj karbidu                                                                                                              | $k \cdot 10^4$<br>przy<br>900° C | $k \cdot 10^4$<br>przy<br>950° C | $k \cdot 10^4$<br>przy<br>1000° C |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1   | Karbid czysty zawierający 85,0% $\text{CaC}_2$ , 0,13% N i 5,3% S (stopiony z $\text{CaSO}_4$ )                             | —                                | 97                               | 235                               |
| 2   | Karbid techniczny zawierający 85,8% $\text{CaC}_2$ , 0,12% N i 0,8% S                                                       | —                                | 121                              | 299                               |
| 3   | Karbid czysty zawierający 81,2% $\text{CaC}_2$ i 1,8% N, a zupełnie nie zawierający S                                       | —                                | 216                              | 437                               |
| 4   | Karbid techniczny zawierający 75,2% $\text{CaC}_2$ , 2,32% N i 0,8% S                                                       | —                                | 243                              | 484                               |
| 5   | Karbid czysty zawierający 84,4% $\text{CaC}_2$ , 0,061% N i 2,0% $\text{CaF}_2$ wprowadzonego przez mechaniczne wymieszanie | 265                              | 470                              | 809                               |
| 6   | Karbid czysty zawierający 84,2% $\text{CaC}_2$ , 0,138% N i 2,5% $\text{CaF}_2$ wprowadzonego przez wtopienie w karbid      | 255                              | 464                              | 814                               |



Średnie wartości stałej szybkości reakcji azotowania, obliczone na podstawie wyników prowadzonych przeze mnie badań, z zastosowaniem termowagi, zawarte są w tablicy II.

Tablica II

| Lp. | Rodzaj karbidu                                                                                                                        | $k \cdot 10^4$<br>przy<br>900° C | $k \cdot 10^4$<br>przy<br>1000°C |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1   | Karbid techniczny zawierający 67,2% $\text{CaC}_2$                                                                                    | 11                               | 138                              |
| 2   | Karbid techniczny zawierający 67,2% $\text{CaC}_2$ i 2% $\text{CaF}_2$ wprowadzonego przez mechaniczne wymieszanie                    | 44                               | —                                |
| 3   | Karbid (nr 1) spreparowany, zawierający 81,1% $\text{CaC}_2$ i 0,7% N                                                                 | 11                               | —                                |
| 4   | Karbid (nr 1) spreparowany zawierający 81,1% $\text{CaC}_2$ , 0,7% N i 2% $\text{CaF}_2$ wprowadzonego przez mechaniczne wymieszanie  | 59                               | —                                |
| 5   | Karbid (nr 2) spreparowany, zawierający 65,4% $\text{CaC}_2$ i 0,2% N                                                                 | 18                               | —                                |
| 6   | Karbid (nr 2) spreparowany, zawierający 65,4% $\text{CaC}_2$ , 0,2% N i 2% $\text{CaF}_2$ wprowadzonego przez mechaniczne wymieszanie | 102                              | —                                |
| 7   | Karbid (nr 3) spreparowany, zawierający 68,3% $\text{CaC}_2$ , 0,45% N i 2% wtopionego $\text{CaF}_2$                                 | 97                               | —                                |
| 8   | Karbid (nr 4) spreparowany, zawierający 71,5% $\text{CaC}_2$ , 0,2% N i 2% wtopionego $\text{CaF}_2$                                  | 65                               | —                                |

Różnice, nawiasem mówiąc niezbyt wielkie, w wartościach stałych szybkości azotowania uzyskanych przez Francka i Endlera oraz otrzymanych przeze mnie muszą być wywołane zarówno inną metodyką pomiaru temperatury, jak i różnicami w składzie samych karbidów oraz w stopniu ich rozdrobnienia. Franck i Endler azotowali frakcję karbidu zawartą między sitami 2200—3350 oczek/cm<sup>2</sup>, podczas gdy w moich badaniach karbid techniczny odznaczał się stopniem rozdrobnienia odpowiadającym 25,6% pozostałości na sicie 4900 oczek/cm<sup>2</sup>. Wydaje się, że porównanie wartości zawartych w tablicach I i II pozwala na wysnucie wniosku, że w moich badaniach temperatura była w rzeczywistości niższa o około 50° od wskazań termopary. Ponieważ jednak we wszystkich badaniach zachowywano identyczne warunki temperaturowe, pewna nieunikniona przy tej metodyce badań niedokładność pomiaru temperatury nie wpływa zupełnie na dane porównawcze, o których uzyskanie chodziło w tej pracy.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

## Badania

na wpływem dodatku dolomitu na szybkość azotowania niskoprocentowego, mielonego karbidu technicznego

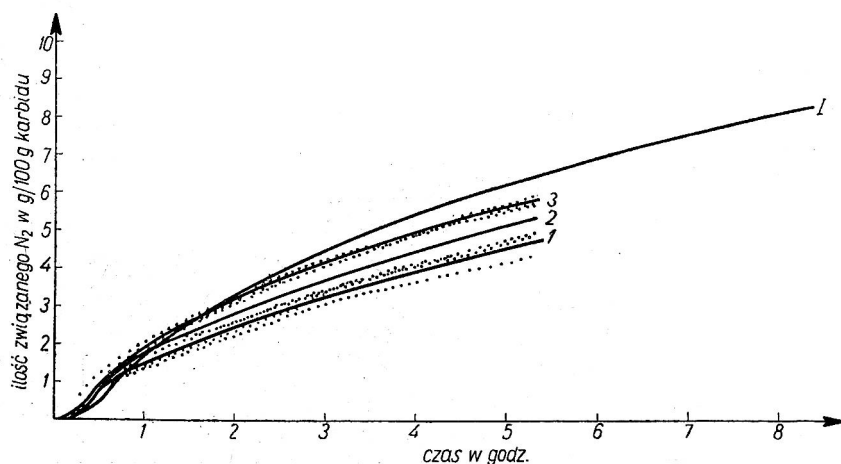
Badania przeprowadzono na mielonym karbidzie technicznym zawierającym 67,2%  $\text{CaC}_2$ . Stopień rozdrobnienia tego karbidu odpowiadał 25,6% pozostałości na sicie 4900 oczek/cm<sup>2</sup>.

Analiza stosowanego w badaniach dolomitu wykazała:

Tablica III

|                                                                      | Oznaczenie I<br>w procentach | Oznaczenie II<br>w procentach | Średnio |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------|
| CaO                                                                  | 34,428                       | 34,25                         | 34,34   |
| Strata na prażeniu                                                   | 45,66                        | 45,88                         | 45,77   |
| Wilgoć                                                               | 0,115                        | 0,158                         | 0,14    |
| MgO (z różnicy)                                                      | —                            | —                             | 17,24   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (w tym Fe w śladach) | 2,12                         | 2,06                          | 2,09    |

Dolomit ten zmielono do granulacji nie pozostawiającej pozostałości na sicie 4900 oczek/cm<sup>2</sup>, a następnie wysuszono w temperaturze 105° C do stałej wagi.



Rys. 4

Wykonano:

1. Cztery badania (próby nr 9, 10, 11 i 12) szybkości azotowania karbidu bez żadnych dodatków (wyniki badań w tablicach XVII, XVIII, XIX i XX). Na podstawie wyników wykreślono krzywą szybkości azotowania (rys. 4).

2. Trzy badania (próby nr 28, 29 i 30) z 2% dodatkiem dolomitu. Wyniki zawarte są w tablicach XXXIII, XXXIV, i XXXV.

3. Dwa badania (próby nr 31 i 32) z dodatkiem MgO odpowiadającym 2% dodatkowi dolomitu zawierającego 17,24% tego składnika. Wyniki zawarte są w tablicach XXXVI i XXXVII.

4. Dwa badania (próby 33 i 34) z dodatkiem CaO odpowiadającym 2% dodatkowi dolomitu zawierającego 34,34% tego składnika. Wyniki badań zawarte są w tablicach XXXVIII i XXXIX.

Na podstawie wyników badań obliczono stałe szybkości azotowania dla okresu reakcji pierwszorzędowej.

Tablica IV

$k \cdot 10^4$  w temperaturze 900°C

| Bez dodatków | 2% dolomitu | MgO w ilości odpowiadającej 2% dodatkowi dolomitu | CaO w ilości odpowiadającej 2% dodatkowi dolomitu |
|--------------|-------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 11           | 9           | 10                                                | 11                                                |

Jak z tego zestawienia wynika, dodatek dolomitu, a tym bardziej równoważnej ilości MgO i CaO nie wpływa na wielkość stałej szybkości azotowania. Nie znaczy to jednak, że dodatek ten jest obojętny. Wskazują na to wartości tzw. wydajności z wywagi, zestawione w tablicy V. Wartości zawarte w tej tablicy wskazują na ujemny wpływ dodatku dolomitu. Wniosek ten nie jest sprzeczny ze stwierdzeniem braku wpływu tego dodatku na stałą szybkości azotowania. Stała ta bowiem charakteryzuje tylko jeden z czterech etapów tego procesu, którego niewątpliwie pełniejszy obraz daje wzrost wydajności w określonych odstępach czasu.

Ujemny wpływ dodatku dolomitu na wydajność procesu azotowania prawdopodobnie polega zarówno na reakcji wywiązującego się w czasie jego rozkładu CO<sub>2</sub> z węglikiem wapniowym, jak i szkodliwym w tym przypadku oddziaływaniu dalszego produktu tego rozkładu, jakim jest MgO [13]

Tablica V

Wydajność procesu azotowania (w procentach)

| Dodatek                                           | Po osiągnięciu temp. 900°C | Po 1 godz. | Po 2 godz. | Po 3 godz. |
|---------------------------------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| Bez dodatku                                       | 4,90                       | 5,76       | 11,32      | 15,21      |
| 2% dolomitu                                       | 3,16                       | 5,17       | 8,17       | 11,21      |
| MgO w ilości odpowiadającej 2% dodatkowi dolomitu | 3,18                       | 5,91       | 9,62       | 12,66      |
| CaO w ilości odpowiadającej 2% dodatkowi dolomitu | 2,86                       | 6,39       | 10,89      | 14,33      |

### Badania nad wpływem dodatku żelaza na szybkość azotowania niskoprocentowego karbidu technicznego

Badania przeprowadzono na mielonym karbidzie technicznym zawierającym 67,2%  $\text{CaC}_2$ . Stopień rozdrobnienia odpowiadający 25,6% pozostałości na sicie 4900 oczek/ $\text{cm}^2$ .

Do badań użyto ferrum reductum (firmy Merck) oraz żeliwa białego, w obu przypadkach o rozdrobnieniu odpowiadającym granulacji nie pozostawiającej pozostałości na sicie 4900 oczek/ $\text{cm}^2$ .

Wykonano:

1. Jedno badanie (próba nr 53) z 0,5% dodatkiem ferrum reductum. Wyniki w tablicy LVIII.

2. Jedno badanie (próba 54) z 1% dodatkiem ferrum reductum. Wyniki badań w tablicy LIX.

3. Jedno badanie (próba nr 59) z 2% dodatkiem żeliwa białego. Wyniki w tablicy LXIV.

4. Dwa badania (próby nr 60 i 61) z 3% dodatkiem żeliwa białego. Wyniki w tablicach LXV i LXVI.

5. Jedno badanie (próba nr 62) z 4% dodatkiem żeliwa białego. Wyniki w tablicy LI.

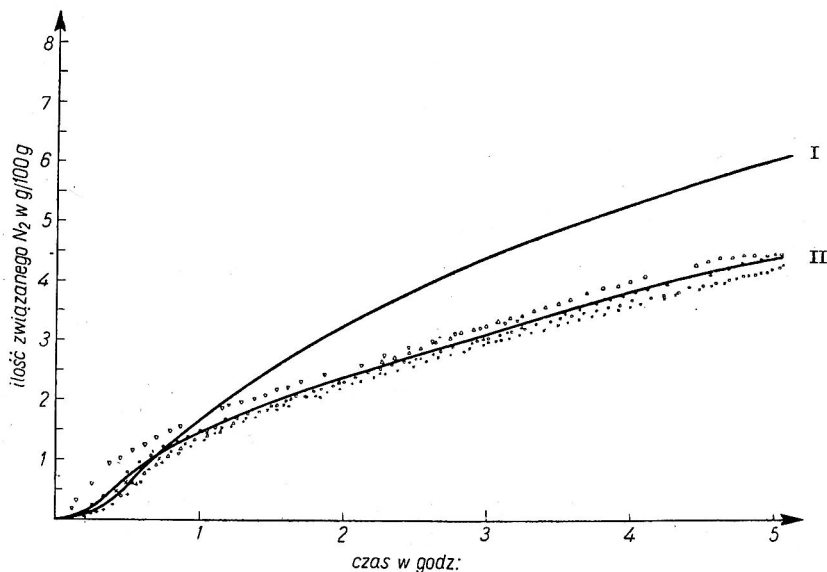
Tablica VI

Wydajność procesu azotowania (w procentach)

| Dodatek              | Po osiągnięciu temp. 900 C | Po 1 godz. | Po 2 godz. | Po 3 godz. |
|----------------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| Bez dodatku          | 4,90                       | 5,67       | 11,32      | 15,21      |
| 0,5% ferrum reductum | 2,10                       | 5,89       | 8,82       | 11,35      |
| 1,0% ferrum reductum | 2,70                       | 4,19       | 7,63       | 10,38      |
| 2% żeliwa białego    | 2,83                       | 4,47       | 7,61       | 10,69      |
| 3% „ „               | 3,15                       | 4,85       | 8,12       | 11,10      |
| 4% „ „               | 2,70                       | 4,74       | 7,78       | 10,38      |

Zestawienie to wskazuje na ujemny wpływ żelaza na szybkość azotowania karbidu. Uderzający jest fakt, że stopień obniżenia szybkości tego procesu nie zależy od ilości wprowadzonego żelaza oraz od formy, w jakiej się je dodaje (żelazo czyste czy też żeliwo białe). Mała różnica w wynikach była też powodem tego, że na wykresie (rys. 5) wykreślono tylko jedną wspólną krzywą II szybkości azotowania jako średnią dla wszyst-

kich prób. Wyniki te wskazywałyby na to, że żelazo jest inhibitorem reakcji azotowania węgla wapniowego. Działanie dodatku żelaza jako niezależne od jego stężenia można by porównać do działania inhibitorów w reakcjach wielofazowych.



Rys. 5

#### Badania

nad wpływem dodatku  $CaF_2$  wprowadzonego do karbidu przez mechaniczne wymieszanie oraz przez wtopienie

Badania te przeprowadzono na następujących karbidach spreparowanych w piecu laboratoryjnym:

1. Karbid nr 1 zawierający: 81,1 %  $CaC_2$   
0,7 % N
2. Karbid nr 2 zawierający: 65,4 %  $CaC_2$   
0,2 % N
3. Karbid nr 3 zawierający: 68,3 %  $CaC_2$   
0,45 % N  
2,0 % wtopionego  $CaF_2$
4. Karbid nr 4 zawierający: 71,5 %  $CaC_2$   
0,2 % N  
2,0 % wtopionego  $CaF_2$

W celu wyeliminowania wpływu ewentualnych różnic w stopniu rozdrobnienia przesiano poszczególne próbki karbidu przez sita: 2500 i 3600 oczek/cm<sup>2</sup>. Wszystkie badania przeprowadzono na frakcjach karbidu

zawartych między tymi sitami; zaczynając od wpływu dodatku  $\text{CaF}_2$  wprowadzonego przez mechaniczne wymieszanie. Stosowano  $\text{CaF}_2$  chemicznie czysty.

Wykonano:

1. Dwa badania (próby nr 35 i 39) z karbidem nr 1 bez żadnych dodatków. Wyniki w tablicach nr XL i XLIV.

2. Dwa badania (próby nr 45 i 46) z karbidem nr 1 z 2% dodatkiem mechanicznie wymieszanego  $\text{CaF}_2$ . Wyniki w tablicach L i LI.

3. Dwa badania (próby 36 i 41) z karbidem nr 2 bez żadnych dodatków. Wyniki w tablicach XLI i XLVI.

4. Dwa badania (próby nr 47 i 48) z karbidem nr 2 z 2% dodatkiem mechanicznie wymieszanego  $\text{CaF}_2$ . Wyniki w tablicach LII i LIII.

Tablica VII

$k \cdot 10^4$  w temperaturze 900° C

| Lp. | Rodzaj karbidu | Dodatek                                     | $k \cdot 10^4$ |
|-----|----------------|---------------------------------------------|----------------|
| 1   | karbid nr 1    | bez                                         | 11             |
| 2   | karbid nr 1    | 2% mechanicznie wymieszanego $\text{CaF}_2$ | 59             |
| 3   | karbid nr 2    | bez                                         | 18             |
| 4   | karbid nr 2    | 2% mechanicznie wymieszanego $\text{CaF}_2$ | 102            |

Tablica VIII

Wydajność procesu azotowania (w procentach)

| Lp. | Rodzaj karbidu | Dodatek                      | Po osiągnięciu temp. 900°C | Po 1 godz. | Po 2 godz. | Po 3 godz. |
|-----|----------------|------------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| 1   | karbid nr 1    | bez                          | 5,31                       | 6,76       | 10,94      | 13,90      |
| 2   | karbid nr 1    | 2% mech. wym. $\text{CaF}_2$ | 8,73                       | 27,61      | 41,79      | 49,93      |
| 3   | karbid nr 2    | bez                          | 6,47                       | 10,87      | 19,53      | 26,25      |
| 4   | karbid nr 2    | 2% mech. wym. $\text{CaF}_2$ | 22,20                      | 43,74      | 57,14      | 63,36      |

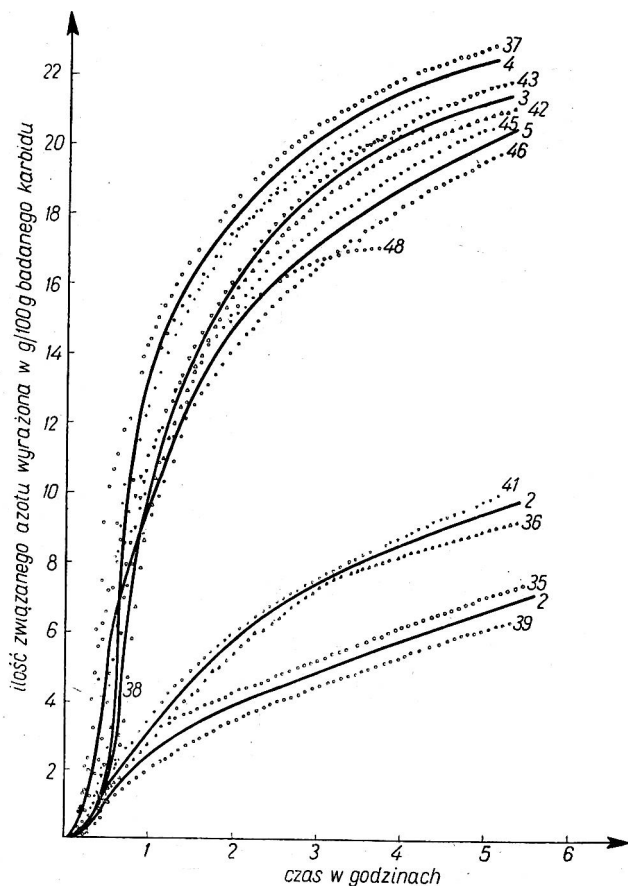
Zastanawiający jest fakt uzyskania niższej stałej azotowania, jak również i mniejszej wydajności tego procesu zarówno podczas azotowania bez dodatku, jak i przy wprowadzeniu 2% mechanicznie wymieszanego  $\text{CaF}_2$  z karbidem nr 1 wyżej procentowym aniżeli karbid nr 2, dla którego w tych samych warunkach uzyskano znacznie lepsze rezultaty. Wynik ten można chyba tylko tłumaczyć różnicami w charakterze zanieczyszczeń wchodzących w skład jednego i drugiego karbidu.

Następnie wykonano:

1. Dwa badania (próby nr 37 i 44) z karbidem nr 3. Wyniki w tablicach XLII i XLIX.

2. Dwa badania (próby nr 42 i 43) z karbidem nr 4. Wyniki w tablicach XLVII i XLVIII.

Wyniki naniesiono na układ współrzędnych wykreślając krzywe szybkości azotowania (rys. 6).



Rys. 6

Tablica IX

$k \cdot 10^4$  w temperaturze  $900^\circ \text{C}$

| Lp. | Rodzaj karbidu | Dodatek                      | $k \cdot 10^4$ |
|-----|----------------|------------------------------|----------------|
| 1   | karbid nr 3    | 2% wtopionego $\text{CaF}_2$ | 97             |
| 2   | karbid nr 4    | 2% wtopionego $\text{CaF}_2$ | 65             |



Tablica X

Wydajność procesu azotowania (w procentach)

| Lp. | Rodzaj karbidu | Dodatek                 | Po osiągnięciu temp. 900° C | Po 1 godz. | Po 2 godz. | Po 3 godz. |
|-----|----------------|-------------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|
| 1   | karbid nr 3    | 2% wtop. $\text{CaF}_2$ | 11,31                       | 45,64      | 60,28      | 67,98      |
| 2   | karbid nr 4    | 2% wtop. $\text{CaF}_2$ | 7,77                        | 33,05      | 51,49      | 60,19      |

Wydajność po 3 godz. azotowania karbidu nr 1 z 2% dodatkiem mechanicznie wymieszanego  $\text{CaF}_2$  odbiega dość znacznie od wszystkich dalszych próbek karbidu. Wydajność po tym samym czasie dla karbidu:

nr 2 z 2%  $\text{CaF}_2$  mech. wym. wynosi 63,36%,

nr 3 z 2%  $\text{CaF}_2$  wtopionego wynosi 67,98%,

nr 4 z 2%  $\text{CaF}_2$  wtopionego wynosi 60,19%.

Wyniki te, zgodnie z twierdzeniem H. H. Francka i H. Endlera [12] wskazują na to, że jest rzeczą obojętną czy fluorek wapnia wprowadza się do karbidu przez wtopienie, czy też przez mechaniczne wymieszanie.

#### Badania

nad wpływem wtopionego  $\text{CaF}_2$  na szybkość azotowania karbidu kruszonego o średnicy ziarna 1–2 mm

Badania te przeprowadzono na następujących karbidach spreparowanych w piecu laboratoryjnym:

1. Karbid K — 31 zawierający: 83,7%  $\text{CaC}_2$  0,38% N — %  $\text{CaF}_2$
2. „ K — 29 „ 77,8% „ 0,6 % „ 0,5% „
3. „ K — 28 „ 63,8% „ 0,52% „ 1,0% „
4. „ K — 30 „ 81,7% „ 0,45% „ 2,0% „
5. „ K — 27 „ 71,5% „ 0,6 % „ 5,0% „

Wykonano:

1. Dwa badania (próby nr 55 i 56) z karbidem K-31. Wyniki w tablicach LX i LXI.

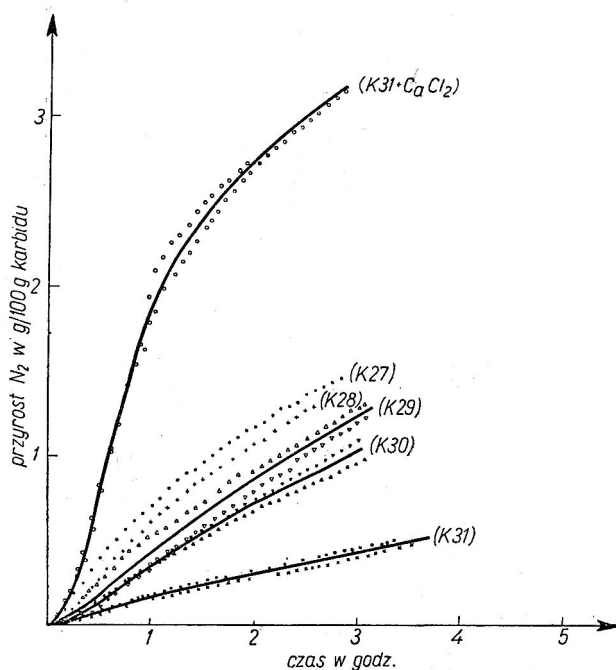
2. Dwa badania (próby nr 57 i 58) z karbidem K-29. Wyniki w tablicach LXII i LXIII.

3. Dwa badania (próby nr 49 i 50) z karbidem K-28. Wyniki w tablicach LIV i LV.

4. Dwa badania (próby nr 64 i 65) z karbidem K-30. Wyniki w tablicach LXVIII i LXIX.

5. Jedno badanie (próba nr 52) z karbidem K-27. Wyniki w tablicy LVII.

Wyniki poszczególnych badań naniesiono na układ współrzędnych wykreślając krzywe szybkości azotowania (rys. 7).



Rys. 7

Tablica XI

Wydażność procesu azotowania (w procentach)

| Lp. | Rodzaj karbidu | Dodatek                          | Po osiągnięciu temp. 900° C | Po 1 godz. | Po 2 godz. | Po 3 godz. |
|-----|----------------|----------------------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|
| 1   | K — 31         | bez dodatków                     | 0,17                        | 0,44       | 0,80       | 1,14       |
| 2   | K — 29         | 0,5% wtopionego CaF <sub>2</sub> | 0,41                        | 1,27       | 2,49       | 3,62       |
| 3   | K — 28         | 1,0% wtopionego CaF <sub>2</sub> | 0,44                        | 4,60       | —          | —          |
| 4   | K — 30         | 2,0% wtopionego CaF <sub>2</sub> | 0,37                        | 0,95       | 1,95       | 2,86       |
| 5   | K — 27         | 5,0% wtopionego CaF <sub>2</sub> | 0,61                        | 2,19       | 3,71       | —          |

Uzyskane wyniki wskazują z jednej strony na dodatni wpływ stopienia CaF<sub>2</sub> na szybkość azotowania karbidu ziarnistego (1—2 mm), z drugiej jednak strony wykazują, jak wielką rolę posiada granulacja karbidu na szybkość tego procesu. Wystarczy dla przykładu porównać wydaj-

ności uzyskiwane podczas azotowania ziarnistego karbidu z wydajnościami otrzymywanymi przy azotowaniu karbidów mielonych, np. (tablica VIII) karbid nr 1 bez dodatku po 3 godz. azotowania — wydajność 13,9%. Wyniki te również świadczą o tym, że intensywność działania  $\text{CaF}_2$  jako dodatku przyspieszającego proces azotowania nie zależy od jego stężenia.

### Badania

#### nad wpływem $\text{CaCl}_2$ wprowadzonego przez mechaniczne wymieszanie

Badania te przeprowadzono na mielonym karbidzie technicznym zawierającym 67,2%  $\text{CaC}_2$ . Stopień rozdrobnienia karbidu odpowiadający 25,6% wydajności na sicie 4900 oczek/cm<sup>2</sup>.

Do badań stosowano chemicznie czysty bezwodny chlorek wapnia.

Wykonano:

1. Dwa badania (próby nr 15 i 16) porównawcze z 2% dodatkiem mechanicznie wymieszanego  $\text{CaF}_2$ . Wyniki w tablicach XXII i XXIII.
2. Trzy badania (próby nr 17, 21 i 24) z 2% dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ . Wyniki w tablicach XXIV, XXVI i XXIX.
3. Dwa badania (próby nr 22 i 25) z 4% dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ . Wyniki w tablicach XXVII i XXX.
4. Jedno badanie (próba nr 23) z dodatkiem 6%  $\text{CaCl}_2$ . Wyniki w tablicy XXVIII.
5. Jedno badanie (próba nr 26) z 8% dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ . Wyniki w tablicy XXXI.
6. Jedno badanie (próba nr 27) z 10% dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ . Wyniki w tablicy XXXII.

Wyniki naniesiono na układ współrzędnych wykreślając krzywe szybkości azotowania (rys. 8).

Tablica XII

$k \cdot 10^4$  w temperaturze 900° C

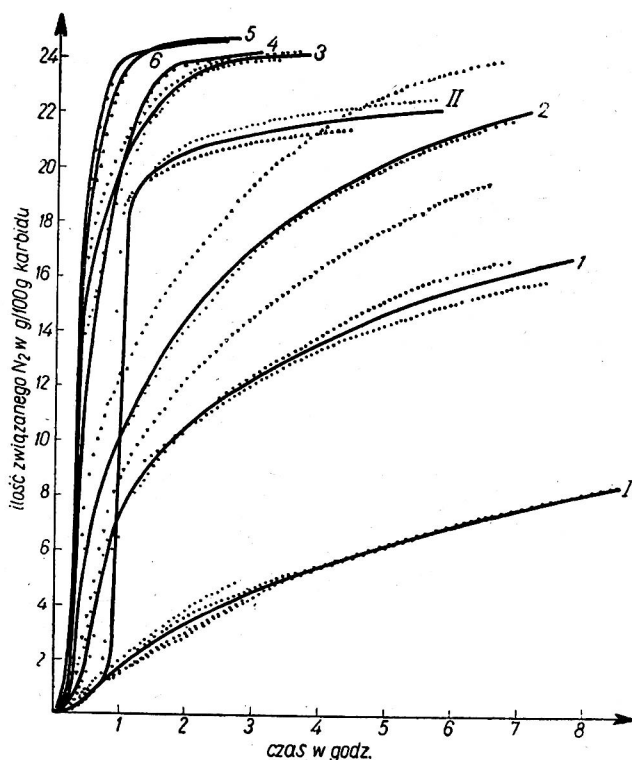
| Bez dodatku | 2% $\text{CaF}_2$ | 2% $\text{CaCl}_2$ | 4% $\text{CaCl}_2$ |
|-------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| 11          | 44                | 82                 | 229                |

Tablica XIII

Wydajność procesu azotowania (w procentach)

| Lp. | Dodatek            | Po osiągnięciu temp. 900° C | Po 1 godz. | Po 2 godz. | Po 3 godz. |
|-----|--------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|
| 1   | bez                | 4,90                        | 5,76       | 11,32      | 15,21      |
| 2   | 2% $\text{CaF}_2$  | 9,07                        | 24,04      | 36,51      | 41,67      |
| 3   | 2% $\text{CaCl}_2$ | 29,79                       | 35,74      | 49,11      | 58,06      |
| 4   | 4% $\text{CaCl}_2$ | 55,98                       | 68,28      | 81,55      | 81,74      |

Wyniki tych badań wskazują na to, że dodatek  $\text{CaCl}_2$  działa znacznie intensywniej aniżeli dodatek  $\text{CaF}_2$  i to zarówno w okresie reakcji pierwszorzędowej jak i w czasie przebiegu całego procesu azotowania. Wykres krzywych szybkości azotowania (rys. 8) jak i dane zawarte w tablicach



Rys. 8

XII i XIII pozwalają na stwierdzenie, że w przeciwieństwie do fluorku wapniowego, działanie przyspieszające  $\text{CaCl}_2$  jest proporcjonalne (w badanym zakresie) do jego ilości wymieszanej z karbidem.

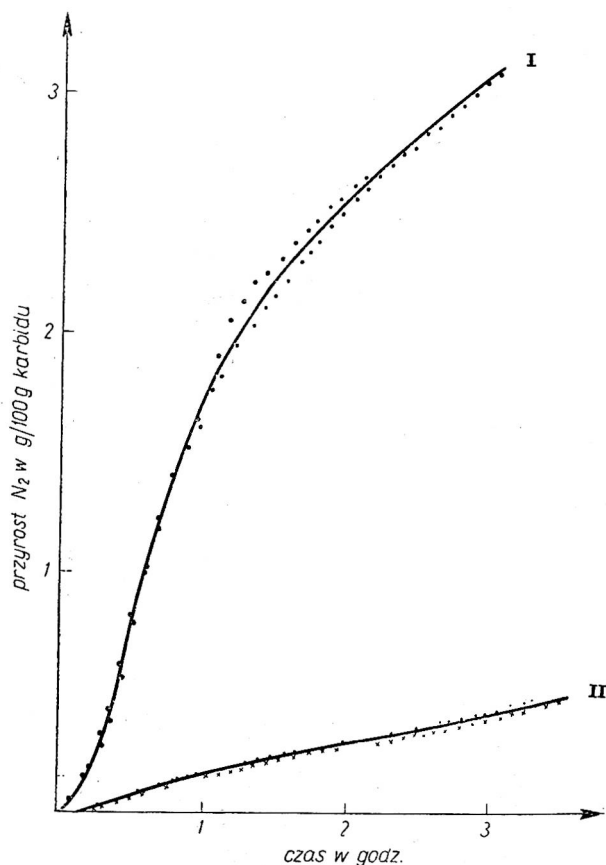
#### Badania

nad wpływem „opudrowania” kruszonego karbidu o średnicy ziarna 1–2 mm chlorkiem wapniowym

Badania te przeprowadzono na karbidzie K — 31 zawierającym 83,7%  $\text{CaC}_2$  i 0,38% N.

Wykonano dwa badania (próby nr 66 i 67) z karbidem K — 31 opudrowanym chlorkiem wapniowym w ilości 1,69%. Wyniki w tablicach LXX i LXXI.

Wyniki naniesiono na układ współrzędnych wykreślając krzywe szybkości azotowania (rys. 9).



Rys. 9

Tablica XIV

Wydażność procesu azotowania (w procentach)

| Lp. | Dodatek                                                 | Po osiągnię-<br>ciu<br>temp. 900° C | Po 1 godz. | Po 2 godz. | Po 3 godz. |
|-----|---------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------|------------|------------|
| 1   | Bez dodatku                                             | 0,17                                | 0,44       | 0,80       | 1,14       |
| 2   | 1,69% $CaCl_2$ „opudro-<br>wany”<br>oraz dla porównania | 2,79                                | 4,67       | 7,08       | 8,45       |
| 3   | karbid K — 30 z 2%<br>wtop. $CaF_2$                     | 0,37                                | 0,95       | 1,99       | 2,86       |

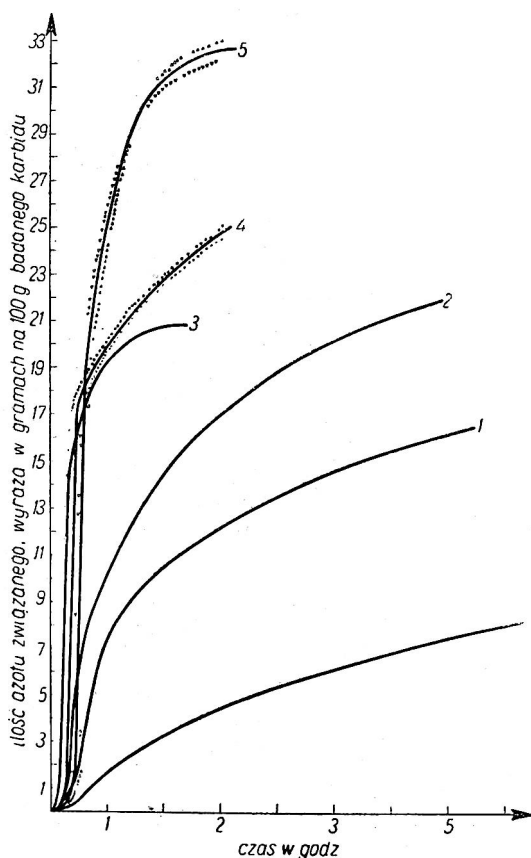
Wyniki badań wskazują, że dodatek chloorku wapniowego mechanicznie wymieszanego (ziarnisty karbid „opudrowany”  $CaCl_2$ ) działa znacznie intensywniej aniżeli dodatek  $CaF_2$  wtopionego w karbid.

Wyciągając wnioski ze znacznie intensywniejszego działania przyspieszającego  $\text{CaCl}_2$  aniżeli  $\text{CaF}_2$ , a równocześnie biorąc pod uwagę i to, że jego silna hygroskopijność może być w ruchu bardzo kłopotliwa, zaproponowano wtapianie tego dodatku w karbid przez wsypywanie określonych jego porcji do pustych panwi przed napełnianiem ich ciekłym karbidem. Wysłunięto również przypuszczenie, że  $\text{CaCl}_2$  wtopiony będzie działał znacznie intensywniej od mechanicznie wymieszanego z karbidem, co prawdopodobnie pozwoli na wprowadzanie go w mniejszych ilościach. Przypuszczenia te znalazły pełne potwierdzenie w badaniach nad wpływem  $\text{CaCl}_2$  wprowadzonego w karbid przez wtopienie.

### Badania

nad wpływem  $\text{CaCl}_2$  wprowadzonego przez wtopienie w karbid

Badania przeprowadzono na następujących karbidach mielonych, otrzymanych przez spreparowanie w piecu laboratoryjnym:



Rys. 10

1. Karbid nr 37 zawierający 80,8%  $\text{CaC}_2$  i 0,14% wtopionego  $\text{CaCl}_2$ .
2. Karbid nr 38 zawierający 83,41%  $\text{CaC}_2$  i 0,57% wtopionego  $\text{CaCl}_2$ .
3. Karbid nr 43 zawierający 57,58%  $\text{CaC}_2$  i 2,01% wtopionego  $\text{CaCl}_2$ .

W celu wyeliminowania wpływu ewentualnych różnic w stopniu rozdrobnienia przesiano poszczególne próbki karbidu p zez sita: 2500 i 3600 oczek/cm<sup>2</sup>. Wszystkie badania przeprowadzono na frakcjach zawartych między tymi sitami.

Wykonano:

1. Dwa badania (próby nr 70 i 71) z karbidem nr 37. Wyniki w tablicach LXXIV i LXXV.
2. Dwa badania (próby nr 72 i 73) z karbidem nr 38. Wyniki w tablicach LXXVI i LXXVII.
3. Dwa badania (próby nr 68 i 69) z karbidem nr 43. Wyniki w tablicach LVI i LVII.

Wyniki naniesiono na układ współrzędnych wykreślając krzywe szybkości azotowania (rys. 10).

Tablica XV

| Karbid mielony techniczny |                                 |                                  |                                     | Karbid                         |                                |                                |
|---------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                           |                                 |                                  |                                     | Nr 37                          | Nr 38                          | Nr 43                          |
| Bez dodatków              | 2% mech. wym.<br>$\text{CaF}_2$ | 2% mech. wym.<br>$\text{CaCl}_2$ | 4% mech.<br>wym.<br>$\text{CaCl}_2$ | 0,14% wtop.<br>$\text{CaCl}_2$ | 0,57% wtop.<br>$\text{CaCl}_2$ | 2,01% wtop.<br>$\text{CaCl}_2$ |
| 11                        | 44                              | 82                               | 229                                 | 2185                           | 1786                           | 423                            |

Tablica XVI

| Wydajność procesu azotowania (w procentach) |                                     |                                |            |            |            |
|---------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------|------------|------------|
| Lp.                                         | Dodatek                             | Po osiągnięciu<br>temp. 900° C | Po 1 godz. | Po 2 godz. | Po 3 godz. |
| 1                                           | 0,14% wtopionego<br>$\text{CaCl}_2$ | 5,32                           | 56,21      | 64,26      | 70,09      |
| 2                                           | 0,57% wtopionego<br>$\text{CaCl}_2$ | 56,18                          | 68,79      | 85,51      | 89,11      |
| 3                                           | 2,01% wtopionego<br>$\text{CaCl}_2$ | 35,08                          | 78,27      | 84,02      | —          |

Porównując te wartości z danymi zestawionymi w tablicy XIII stwierdza się znacznie intensywniejsze działanie wtopionego chlorku wapniowego aniżeli mechanicznie wymieszanego z karbidem. Już dodatek 0,57% wtopionego  $\text{CaCl}_2$  daje znacznie lepsze rezultaty niż 4% tego dodatku wymieszanego mechanicznie.

Uderzający jest fakt olbrzymiego wzrostu stałej szybkości azotowania karbidów zawierających wtopiony  $\text{CaCl}_2$  oraz to, że w miarę zwiększania się ilości tego dodatku wprowadzonego przez wtopienie stała ta gwałtownie maleje. Równocześnie należy jednak zwrócić uwagę na wyraźnie wzrastającą wydajność procesu azotowania w miarę powiększania ilości  $\text{CaCl}_2$  stopionego z karbidem.

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XVII

Próba nr 9. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy bez dodatków. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |            |      |       |      |       |
|--------------------|------------|------|-------|------|-------|
| Czas nagr. 54 min. |            | 2 39 | 4,297 | 5 34 | 6,658 |
| 0 00 temp. 650°    |            | 43   | 4,354 | 38   | 6,723 |
| 02                 | 0,0076     | 48   | 4,438 | 45   | 6,807 |
| 06                 | 0,0267     | 54   | 4,526 | 49   | 6,845 |
| 10                 | 0,0611     | 58   | 4,587 | 53   | 6,895 |
| 17                 | 0,1452     | 3 03 | 4,687 | 59   | 6,967 |
| 20                 | 0,1987     | 08   | 4,744 | 6 03 | 7,013 |
| 23                 | 0,2712     | 13   | 4,817 | 08   | 7,078 |
| 27                 | 0,4011     | 18   | 4,893 | 14   | 7,147 |
| 30                 | 0,5309     | 24   | 4,985 | 18   | 7,189 |
| 33                 | 0,6647     | 28   | 5,042 | 23   | 7,250 |
| 42                 | 1,0123     | 33   | 5,115 | 28   | 7,303 |
| 49                 | 1,3682     | 38   | 5,191 | 34   | 7,368 |
| 50                 | temp. 900° | 47   | 5,267 | 41   | 7,414 |
| 55                 |            | 49   | 5,309 | 44   | 7,441 |
| 1 03               | 1,875      | 54   | 5,382 | 53   | 7,533 |
| 08                 | 2,036      | 58   | 5,435 | 58   | 7,578 |
| 14                 | 2,234      | 4 04 | 5,512 | 7 03 | 7,638 |
| 18                 | 2,368      | 08   | 5,558 | 08   | 7,686 |
| 23                 | 2,540      | 13   | 5,615 | 13   | 7,731 |
| 27                 | 2,651      | 18   | 5,691 | 18   | 7,777 |
| 33                 | 2,876      | 25   | 5,783 | 23   | 7,831 |
| 39                 | 3,044      | 28   | 5,817 | 28   | 7,880 |
| 43                 | 3,151      | 33   | 5,882 | 33   | 7,926 |
| 47                 | 3,277      | 38   | 5,940 | 38   | 7,976 |
| 53                 | 3,430      | 43   | 6,005 | 43   | 8,022 |
| 58                 | 3,549      | 53   | 6,135 | 48   | 8,060 |
| 2 03               | 3,655      | 58   | 6,196 | 53   | 8,102 |
| 08                 | 3,755      | 5 05 | 6,261 | 58   | 8,144 |
| 13                 | 3,865      | 08   | 6,318 | 8 03 | 8,159 |
| 18                 | 3,954      | 13   | 6,387 | 08   | 8,205 |
| 23                 | 4,041      | 18   | 6,456 | 15   | 8,262 |
| 28                 | 4,117      | 23   | 6,539 |      |       |
| 33                 | 4,209      | 28   | 6,604 |      |       |



| Czas,<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|----------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|----------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XVIII

Próba nr 10. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy bez dodatków. Azotowanie w temperaturze 900 °C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                   |        |      |              |      |       |
|-------------------|--------|------|--------------|------|-------|
| Czas nagr. 48 min |        | 0 44 | 1,0506       | 1 51 | 2,774 |
| 0 00 temp. 640°   |        | 48   | 1,148        | 55   | 2,876 |
| 04                | 0,0122 | 54   | temp. 900° C | 2 00 | 2,997 |
| 07                | 0,0446 | 55   | 1,355        | 05   | 3,123 |
| 14                | 0,1095 | 1 01 | 1,533        | 10   | 3,237 |
| 16                | 0,1338 | 05   | 1,639        | 15   | 3,342 |
| 20                | 0,2214 | 10   | 1,781        | 20   | 3,476 |
| 22                | 0,2474 | 15   | 1,915        | 25   | 3,586 |
| 25                | 0,3407 | 20   | 2,052        | 31   | 3,716 |
| 29                | 0,4705 | 25   | 2,173        | 36   | 3,813 |
| 31                | 0,5679 | 30   | 2,316        | 41   | 3,939 |
| 33                | 0,6436 | 35   | 2,409        | 46   | 4,048 |
| 36                | 0,7464 | 40   | 2,523        | 51   | 4,227 |
| 40                | 0,1005 | 45   | 2,645        |      |       |

Tablica XIX

Próba nr 11. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy bez dodatków. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |      |       |      |       |
|--------------------|--------|------|-------|------|-------|
| Czas nagr. 49 min. |        | 1 26 | 2,150 | 3 16 | 4,673 |
| 0 00 temp. 660°    |        | 31   | 2,256 | 21   | 4,787 |
| 03                 | 0,0118 | 36   | 2,370 | 26   | 4,901 |
| 04                 | 0,0542 | 41   | 2,472 | 31   | 5,022 |
| 16                 | 0,1297 | 46   | 2,586 | 36   | 5,117 |
| 21                 | 0,2162 | 51   | 2,780 | 44   | 5,250 |
| 23                 | 0,2594 | 56   | 2,794 | 46   | 5,282 |
| 26                 | 0,3498 | 2 01 | 2,920 | 51   | 5,353 |
| 29                 | 0,4520 | 06   | 3,042 | 56   | 5,427 |
| 30                 | 0,4952 | 11   | 3,160 | 4 01 | 5,490 |
| 34                 | 0,6838 | 16   | 3,301 | 06   | 5,565 |
| 36                 | 0,7315 | 21   | 3,415 | 11   | 5,639 |
| 41                 | 0,9550 | 26   | 3,533 | 16   | 5,698 |
| 46                 | 1,1633 | 31   | 3,647 | 26   | 5,836 |
| 51                 | 1,3440 | 36   | 3,757 | 31   | 5,891 |
| 56                 | 1,4345 | 41   | 3,883 | 36   | 5,977 |
| 1 01               | 1,584  | 46   | 3,993 | 46   | 6,091 |
| 05 temp. 900°      |        | 51   | 4,107 | 53   | 6,174 |
| 06                 | 1,694  | 56   | 4,221 | 56   | 6,221 |
| 11                 | 1,800  | 3 01 | 4,339 | 5 01 | 6,300 |
| 16                 | 1,929  | 06   | 4,456 |      |       |
| 21                 | 2,039  | 11   | 4,566 |      |       |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XX

Próba nr 12. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy bez dodatków. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |      |       |      |       |
|--------------------|--------|------|-------|------|-------|
| Czas nagr. 41 min. |        | 0 39 | 1,271 | 1 49 | 3,536 |
| 0 00 temp. 665° C  |        | 44   | 1,457 | 54   | 3,672 |
| 02                 | 0,014  | 49   | 1,618 | 59   | 3,808 |
| 04                 | 0,032  | 54   | 1,766 | 2 04 | 3,940 |
| 08                 | 0,0772 | 59   | 1,916 | 09   | 4,086 |
| 12                 | 0,1362 | 1 04 | 2,102 | 14   | 4,206 |
| 18                 | 0,286  | 10   | 2,302 | 19   | 4,331 |
| 20                 | 0,3632 | 14   | 2,438 | 24   | 4,449 |
| 24                 | 0,567  | 19   | 2,610 | 29   | 4,539 |
| 26                 | 0,667  | 23   | 2,751 | 34   | 4,648 |
| 28                 | 0,7717 | 29   | 2,937 | 39   | 4,771 |
| 34                 | 1,0577 | 34   | 3,091 | 44   | 4,876 |
| 36 temp. 900° C    |        | 39   | 3,241 | 49   | 4,976 |
| 37                 | 1,1758 | 45   | 3,427 |      |       |

Tablica XXI

Próba nr 13. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy bez dodatków. Azotowanie w temperaturze 1000° C. Tablica obejmuje dane momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |      |        |      |        |
|--------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 44 min. |        | 1 23 | 19,616 | 3 06 | 21,676 |
| 0 00 temp. 700° C  |        | 27   | 19,803 | 11   | 21,726 |
| 05                 | 0,0182 | 31   | 19,990 | 16   | 21,786 |
| 10                 | 0,0503 | 36   | 20,196 | 21   | 21,823 |
| 14                 | 0,0932 | 41   | 20,388 | 26   | 21,857 |
| 21                 | 0,2604 | 46   | 20,553 | 31   | 21,891 |
| 24                 | 0,3710 | 51   | 20,648 | 37   | 21,939 |
| 25                 | 0,4114 | 57   | 20,797 | 41   | 21,967 |
| 28                 | 0,5094 | 2 01 | 20,884 | 46   | 22,024 |
| 32                 | 0,6556 | 06   | 20,973 | 50   | 22,030 |
| 36                 | 0,7786 | 11   | 21,039 | 56   | 22,060 |
| 41                 | 0,9230 | 16   | 21,116 | 4 01 | 22,097 |
| 46                 | 1,0747 | 21   | 21,190 | 06   | 22,134 |
| 51                 | 1,4018 | 26   | 21,252 | 11   | 22,170 |
| 56                 | 2,0265 | 31   | 21,310 | 16   | 22,188 |
| 59 temp. 1000° C   |        | 36   | 21,361 | 21   | 22,212 |
| 1 09               | 17,895 | 41   | 21,407 | 26   | 22,234 |
| 12                 | 18,688 | 46   | 21,469 | 31   | 22,260 |
| 14                 | 19,049 | 52   | 21,542 | 36   | 22,298 |
| 17                 | 19,310 | 56   | 21,577 | 41   | 22,323 |
| 20                 | 19,446 | 3 01 | 21,630 | 46   | 22,343 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy XXI.

|      |        |      |        |      |        |
|------|--------|------|--------|------|--------|
| 4 51 | 22,362 | 5 11 | 22,454 | 5 31 | 22,529 |
| 56   | 22,389 | 17   | 22,471 | 36   | 22,544 |
| 5 01 | 22,412 | 21   | 22,481 | 41   | 22,565 |
| 07   | 22,435 | 26   | 22,511 |      |        |

Tablica XXII

Próba nr. 15. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 2%-wym dodatkiem  $\text{CaF}_2$ . Azotowanie w temperaturze  $900^\circ \text{C}$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                                 |      |        |      |        |
|---------------------------------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 41 min.              | 1 36 | 9,604  | 4 06 | 14,020 |
| 0 00 temp. $675^\circ \text{C}$ | 41   | 9,819  | 11   | 14,150 |
| 02 0,0230                       | 45   | 10,022 | 16   | 14,284 |
| 05 0,0716                       | 49   | 10,124 | 21   | 14,392 |
| 09 0,2070                       | 52   | 10,245 | 27   | 14,537 |
| 12 0,4111                       | 57   | 10,452 | 31   | 14,607 |
| 14 0,6100                       | 2 01 | 10,591 | 36   | 14,738 |
| 16 0,8355                       | 06   | 10,757 | 42   | 14,819 |
| 18 1,0329                       | 11   | 10,944 | 47   | 14,931 |
| 20 1,3851                       | 16   | 11,229 | 52   | 15,060 |
| 22 1,599                        | 21   | 11,298 | 56   | 15,138 |
| 25 2,005                        | 26   | 11,431 | 5 01 | 15,250 |
| 28 2,4522                       | 31   | 11,562 | 07   | 15,364 |
| 30 2,727                        | 36   | 11,711 | 11   | 15,446 |
| 31 temp. $900^\circ \text{C}$   | 41   | 11,862 | 16   | 15,532 |
| 32 3,158                        | 46   | 12,005 | 21   | 15,622 |
| 35 3,741                        | 52   | 12,177 | 26   | 15,707 |
| 38 4,380                        | 57   | 12,292 | 31   | 15,790 |
| 42 5,206                        | 3 01 | 12,400 | 36   | 15,881 |
| 46 5,807                        | 06   | 12,523 | 41   | 15,919 |
| 50 6,316                        | 11   | 12,687 | 46   | 15,973 |
| 54 6,615                        | 16   | 12,789 | 51   | 16,042 |
| 57 7,061                        | 21   | 12,945 | 6 01 | 16,173 |
| 1 01 7,474                      | 26   | 13,044 | 07   | 16,240 |
| 07 7,929                        | 31   | 13,149 | 11   | 16,290 |
| 11 8,187                        | 36   | 13,292 | 16   | 16,329 |
| 15 8,425                        | 42   | 13,441 | 21   | 16,396 |
| 19 8,622                        | 46   | 13,530 | 26   | 16,455 |
| 23 8,852                        | 51   | 13,669 | 31   | 16,501 |
| 27 9,140                        | 56   | 13,797 | 41   | 16,599 |
| 31 9,345                        | 4 01 | 13,915 | 48   | 16,669 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XXIII

Próba nr 16. Mielony karbid<sup>1</sup> techniczny 67,2%-wy z 2%-wym dodatkiem  $\text{CaF}_2$ .  
Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu  
na ciężarze.

|                    |        |      |        |      |        |
|--------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 39 min. |        | 2 16 | 10,990 | 4 51 | 14,191 |
| 0 00 temp. 650° C  |        | 21   | 11,126 | 57   | 14,275 |
| 06                 | 0,0299 | 26   | 11,251 | 5 02 | 14,355 |
| 11                 | 0,1414 | 31   | 11,400 | 07   | 14,422 |
| 16                 | 0,3781 | 37   | 11,547 | 11   | 14,469 |
| 21                 | 0,7698 | 42   | 11,684 | 16   | 14,547 |
| 23                 | 0,9657 | 47   | 11,797 | 21   | 14,629 |
| 26                 | 1,2234 | 51   | 11,922 | 26   | 14,694 |
| 29                 | 1,566  | 56   | 11,998 | 31   | 14,754 |
| 34 temp. 900° C    |        | 3 01 | 12,150 | 37   | 14,847 |
| 34                 | 2,177  | 07   | 12,274 | 42   | 14,931 |
| 37                 | 2,857  | 11   | 12,379 | 46   | 14,958 |
| 41                 | 4,021  | 16   | 12,513 | 51   | 14,997 |
| 46                 | 5,182  | 21   | 12,578 | 56   | 15,056 |
| 51                 | 5,961  | 26   | 12,685 | 6 01 | 15,116 |
| 56                 | 6,521  | 31   | 12,837 | 06   | 15,195 |
| 1 06 przerwa       |        | 36   | 12,994 | 16   | 15,306 |
| w ogrzewaniu       |        | 42   | 13,083 | 21   | 15,364 |
| 16 temp. 780° C    |        | 47   | 13,156 | 26   | 15,422 |
| 21                 | 9,283  | 51   | 13,233 | 31   | 15,486 |
| 27 temp. 900° C    |        | 56   | 13,325 | 37   | 15,544 |
| 27                 | 9,426  | 4 01 | 13,432 | 42   | 15,589 |
| 31                 | 9,530  | 06   | 13,533 | 46   | 15,649 |
| 37                 | 9,763  | 11   | 13,577 | 51   | 15,698 |
| 41                 | 9,883  | 16   | 13,677 | 58   | 15,736 |
| 46                 | 10,073 | 21   | 13,759 | 7 03 | 15,776 |
| 51                 | 10,263 | 26   | 13,857 | 06   | 15,799 |
| 56                 | 10,421 | 31   | 13,912 | 12   | 15,846 |
| 2 01               | 10,620 | 36   | 13,985 | 17   | 15,889 |
| 07                 | 10,742 | 41   | 14,069 | 21   | 15,926 |
| 11                 | 10,835 | 46   | 14,147 |      |        |

Tablica XXIV

Próba nr 17. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 2%-wym dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ .  
Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu  
na ciężarze.

|                    |        |      |        |      |        |
|--------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 38 min. |        | 0 10 | 0,1343 | 0 24 | 2,0409 |
| 0 00 temp. 660° C  |        | 13   | 0,3345 | 28   | 2,8351 |
| 04                 | 0,0023 | 15   | 0,5859 | 32   | 3,654  |
| 07                 | 0,0456 | 21   | 1,4867 | 35   | 4,282  |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
| Ciąg dalszy tablicy XXIV  |                                              |                           |                                              |                           |                                              |
| 0 38                      | 4,872                                        | 2 25                      | 13,345                                       | 4 35                      | 17,321                                       |
| 42                        | 6,077                                        | 30                        | 13,544                                       | 40                        | 17,429                                       |
| 46                        | 6,719                                        | 35                        | 13,750                                       | 45                        | 17,561                                       |
| 49 temp. 900° C           |                                              | 40                        | 13,944                                       | 50                        | 17,670                                       |
| 50                        | 7,433                                        | 45                        | 14,107                                       | 55                        | 17,769                                       |
| 55                        | 8,163                                        | 50                        | 14,295                                       | 5 00                      | 17,863                                       |
| 58                        | 8,525                                        | 56                        | 14,483                                       | 05                        | 17,983                                       |
| 1 00                      | 8,717                                        | 3 00                      | 14,630                                       | 10                        | 18,064                                       |
| 03                        | 8,990                                        | 05                        | 14,760                                       | 15                        | 18,200                                       |
| 06                        | 9,219                                        | 11                        | 14,979                                       | 20                        | 18,295                                       |
| 10                        | 9,539                                        | 15                        | 15,104                                       | 25                        | 18,396                                       |
| 15                        | 9,850                                        | 20                        | 15,242                                       | 30                        | 18,429                                       |
| 20                        | 10,191                                       | 25                        | 15,389                                       | 35                        | 18,636                                       |
| 24                        | 10,448                                       | 30                        | 15,497                                       | 41                        | 18,742                                       |
| 28                        | 10,651                                       | 35                        | 15,702                                       | 45                        | 18,829                                       |
| 30                        | 10,759                                       | 40                        | 15,832                                       | 50                        | 18,901                                       |
| 35                        | 11,047                                       | 45                        | 15,985                                       | 55                        | 18,993                                       |
| 40                        | 11,222                                       | 50                        | 16,088                                       | 6 00                      | 19,080                                       |
| 45                        | 11,579                                       | 55                        | 16,294                                       | 06                        | 19,169                                       |
| 50                        | 11,843                                       | 4 00                      | 16,442                                       | 10                        | 19,224                                       |
| 55                        | 12,080                                       | 06                        | 16,632                                       | 15                        | 19,297                                       |
| 2 00                      | 12,303                                       | 10                        | 16,709                                       | 20                        | 19,371                                       |
| 06                        | 12,572                                       | 15                        | 16,849                                       | 25                        | 19,441                                       |
| 10                        | 12,763                                       | 20                        | 16,958                                       | 30                        | 19,503                                       |
| 15                        | 12,953                                       | 25                        | 17,091                                       |                           |                                              |
| 20                        | 13,179                                       | 31                        | 17,227                                       |                           |                                              |

Tablica XXV

Próba nr 20. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy bez dodatków Azotowanie w temperaturze 1000° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |                  |        |        |        |
|--------------------|--------|------------------|--------|--------|--------|
| Czas nagr. 26 min. | 0 32   | 0,8047           | 1 06   | 18,914 |        |
| 0 00 temp. 700° C  | 35     | 0,9049           | 09     | 19,096 |        |
| 03                 | 0,006  | 38               | 1,0301 | 14     | 19,252 |
| 06                 | 0,0139 | 41               | 1,2315 | 19     | 19,404 |
| 08                 | 0,0238 | 44               | 1,609  | 24     | 19,560 |
| 10                 | 0,0336 | 46 temp. 1000° C | 29     | 19,725 |        |
| 13                 | 0,0811 | 46               | 2,011  | 35     | 19,83  |
| 16                 | 0,1419 | 48               | 2,653  | 39     | 19,963 |
| 19                 | 0,2662 | 55               | 14,752 | 44     | 20,057 |
| 21                 | 0,3302 | 58               | 16,922 | 49     | 20,148 |
| 23                 | 0,4280 | 1 00             | 18,339 | 54     | 20,219 |
| 26                 | 0,5516 | 02               | 18,669 | 59     | 20,31  |
| 29                 | 0,6932 | 04               | 18,819 |        |        |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy XXV

|      |        |                  |        |      |        |
|------|--------|------------------|--------|------|--------|
| 2 04 | 20,385 | 2 59             | 20,986 | 3 35 | 21,227 |
| 09   | 20,462 | 3 04             | 21,033 | 39   | 21,246 |
| 14   | 20,50  | 05 przerwa       |        | 45   | 21,275 |
| 19   | 20,566 | prądowa          |        | 51   | 21,302 |
| 24   | 20,617 | 08 temp. 960° C  |        | 56   | 21,334 |
| 29   | 20,681 | 10               | 21,079 | 4 01 | 21,350 |
| 34   | 20,743 | 14 temp. 1000° C |        | 06   | 21,372 |
| 39   | 20,788 | 14               | 21,080 | 12   | 21,405 |
| 45   | 20,848 | 19               | 21,129 | 18   | 21,426 |
| 50   | 20,899 | 24               | 21,156 | 24   | 21,44  |
| 54   | 20,942 | 29               | 21,183 |      |        |

Tablica XXVI

Próba nr 21. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 2%-wym dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ , Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |      |        |      |        |
|--------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 36 min. |        | 1 14 | 11,332 | 3 29 | 17,988 |
| 0 00 temp. 665° C  |        | 20   | 11,762 | 34   | 18,138 |
| 02                 | 0,0195 | 24   | 12,073 | 39   | 18 302 |
| 05                 | 0,0595 | 30   | 12,449 | 44   | 18,455 |
| 07                 | 0,1426 | 34   | 12,702 | 49   | 18,610 |
| 09                 | 0,2444 | 40   | 13,090 | 54   | 18,710 |
| 11                 | 0,4184 | 44   | 13,488 | 59   | 18,845 |
| 14                 | 0,7908 | 49   | 13,714 | 4 04 | 18,994 |
| 16                 | 1,2155 | 54   | 14,002 | 09   | 19,114 |
| 18                 | 1,7748 | 59   | 14,244 | 14   | 19,211 |
| 20                 | 2,3525 | 2 04 | 14,484 | 19   | 19,322 |
| 22                 | 3,071  | 09   | 14,719 | 24   | 19,428 |
| 26                 | 4,701  | 14   | 14,958 | 29   | 19,550 |
| 28                 | 5,933  | 20   | 15,233 | 34   | 19,679 |
| 30                 | 6,496  | 25   | 15,476 | 39   | 19,782 |
| 32                 | 7,050  | 30   | 15,707 | 44   | 19,881 |
| 35                 | 7,453  | 34   | 15,891 | 49   | 19,991 |
| 38                 | 7,800  | 39   | 16,128 | 54   | 20,076 |
| 42                 | 8,221  | 44   | 16,354 | 59   | 20,197 |
| 45 temp.           | 900° C | 49   | 16,557 | 5 04 | 20,304 |
| 45                 | 8,353  | 54   | 16,744 | 09   | 20,366 |
| 48                 | 8,998  | 59   | 16,954 | 14   | 20,454 |
| 51                 | 9,368  | 3 05 | 17,159 | 19   | 20,539 |
| 55                 | 9,816  | 09   | 17,292 | 25   | 20,632 |
| 59                 | 10,171 | 14   | 17,485 | 29   | 20,708 |
| 1 04               | 10,597 | 19   | 17,682 | 34   | 20,791 |
| 09                 | 10,964 | 24   | 17,830 | 39   | 20,879 |

| Czas<br>w godz.<br>i min | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|--------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|--------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy XXVI

|      |        |      |        |      |        |
|------|--------|------|--------|------|--------|
| 5 44 | 20,956 | 6 09 | 21,350 | 6 34 | 21,676 |
| 49   | 21 038 | 14   | 21,430 | 43   | 21,784 |
| 54   | 21,129 | 20   | 21,512 | 50   | 21,853 |
| 59   | 21,190 | 24   | 21,570 |      |        |
| 6 05 | 21,288 | 29   | 21,614 |      |        |

Tablica XXVII

Próba nr 22. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 4%-wym dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ . Azotowanie w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ . Tablica obejmuje dane o momencie przyrostu na ciężarze.

|                    |        |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Czas nagr. 32 min. | 0 43   | 16,75  | 1 58   | 23,131 |        |
| 0 00 temp. 650° C  | 45     | 17,131 | 2 03   | 23,295 |        |
| 02                 | 0,0350 | 48     | 17,717 | 08     | 23,394 |
| 06                 | 0,2883 | 50     | 18,098 | 14     | 23,507 |
| 09                 | 0,6354 | 54     | 18,673 | 19     | 23,581 |
| 11                 | 1,0721 | 58     | 19,186 | 24     | 23,658 |
| 13                 | 1,7281 | 1 02   | 19,717 | 28     | 23,717 |
| 15                 | 2,585  | 06     | 20,106 | 33     | 23,768 |
| 21                 | 1,603  | 11     | 20,599 | 38     | 23,821 |
| 23                 | 11,926 | 14     | 20,837 | 43     | 23,871 |
| 27                 | 13,891 | 18     | 21,167 | 48     | 23,913 |
| 29                 | 14,231 | 23     | 21,602 | 3 06   | 23,961 |
| 31                 | 14,507 | 28     | 21,843 | 12     | 23,975 |
| 33                 | 14,76  | 33     | 22,088 | 18     | 23,986 |
| 36                 | 15,258 | 38     | 22,335 | 24     | 23,992 |
| 37 temp. 900° C    | 44     | 22,625 | 29     | 24,005 |        |
| 38                 | 15,616 | 48     | 22,791 | 35     | 24,019 |
| 40                 | 16,092 | 53     | 22,951 |        |        |

Tablica XXVIII

Próba nr 23. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 6%-wym dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ . Azotowanie w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |                 |        |        |        |
|--------------------|--------|-----------------|--------|--------|--------|
| Czas nagr. 32 min. | 0 24   | 11,074          | 0 46   | 17,226 |        |
| 0 00 temp. 620° C  | 28     | 11,885          | 48     | 17,659 |        |
| 03                 | 0,0467 | 31              | 12,648 | 51     | 18,584 |
| 07                 | 0,2358 | 34              | 13,432 | 53     | 18,819 |
| 10                 | 0,7139 | 36              | 14,024 | 55     | 19,227 |
| 12                 | 1,3034 | 38              | 14,601 | 58     | 19,858 |
| 14                 | 2,194  | 41 temp. 900 °C | 1 01   | 20,330 |        |
| 17                 | 3,725  | 41              | 15,600 | 04     | 20,832 |
| 20                 | 6,319  | 43              | 16,296 | 08     | 21,356 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy XXVIII

|      |        |      |        |      |        |
|------|--------|------|--------|------|--------|
| 1 11 | 21,743 | 1 40 | 23,581 | 2 19 | 23,991 |
| 14   | 22,067 | 44   | 23,659 | 24   | 24,010 |
| 18   | 22,467 | 49   | 23,753 | 30   | 24,038 |
| 22   | 22,779 | 54   | 23,810 | 35   | 24,048 |
| 25   | 22,986 | 59   | 23,844 | 39   | 24,074 |
| 29   | 23,202 | 2 04 | 23,874 | 50   | 24,114 |
| 33   | 23,379 | 09   | 23,903 | 55   | 24,131 |
| 36   | 23,479 | 14   | 23,944 | 3 00 | 24,154 |

Tablica XXIX

Próba nr 24. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 2%-wym dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ .  
Azotowanie w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu  
na ciężarze.

|                                |      |        |      |        |
|--------------------------------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 34 min.             | 1 33 | 15,196 | 4 02 | 21,600 |
| 0 00 temp. $640^\circ\text{C}$ | 38   | 15,454 | 08   | 21,773 |
| 03                             | 42   | 15,734 | 13   | 21,880 |
| 06                             | 46   | 15,952 | 17   | 21,972 |
| 09                             | 51   | 16,251 | 22   | 22,092 |
| 12                             | 57   | 16,582 | 28   | 22,212 |
| 14                             | 2 02 | 16,808 | 32   | 22,305 |
| 16                             | 07   | 17,065 | 37   | 22,433 |
| 19                             | 12   | 17,303 | 42   | 22,512 |
| 21                             | 17   | 17,567 | 47   | 22,606 |
| 23                             | 22   | 17,815 | 51   | 22,673 |
| 25                             | 27   | 17,997 | 56   | 22,771 |
| 30                             | 32   | 18,241 | 5 02 | 22,886 |
| 33                             | 37   | 18,524 | 08   | 22,972 |
| 37                             | 42   | 18,869 | 13   | 23,117 |
| 39 temp. $900^\circ\text{C}$   | 48   | 19,066 | 20   | 23,165 |
| 40                             | 52   | 19,240 | 26   | 23,243 |
| 43                             | 57   | 19,443 | 33   | 23,335 |
| 46                             | 3 02 | 19,648 | 37   | 23,387 |
| 49                             | 07   | 19,849 | 42   | 23,450 |
| 52                             | 12   | 20,042 | 47   | 23,496 |
| 55                             | 17   | 20,234 | 52   | 23,558 |
| 58                             | 22   | 20,392 | 58   | 23,614 |
| 1 03                           | 27   | 20,552 | 6 06 | 23,680 |
| 07                             | 32   | 20,632 | 11   | 23,752 |
| 12                             | 37   | 20,876 | 18   | 23,813 |
| 17                             | 42   | 21,187 | 26   | 23,885 |
| 21                             | 47   | 21,187 | 32   | 23,924 |
| 25                             | 52   | 21,320 | 39   | 23,978 |
| 29                             | 57   | 21,478 |      |        |



| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XXX

Próba nr 25. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 4%-wym dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ .  
Azotowanie w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu  
na ciężarze.

|                                |        |      |        |      |        |
|--------------------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 29 min.             |        | 0 43 | 18,931 | 2 08 | 23,538 |
| 0 00 temp. $635^\circ\text{C}$ |        | 46   | 19,265 | 13   | 23,587 |
| 03                             | 0,0131 | 49   | 19,642 | 18   | 23,680 |
| 05                             | 0,0781 | 53   | 20,095 | 23   | 23,766 |
| 08                             | 0,2941 | 58   | 20,495 | 28   | 23,836 |
| 10                             | 0,5403 | 1 01 | 20,781 | 33   | 23,890 |
| 12                             | 0,9416 | 04   | 20,992 | 38   | 23,930 |
| 13                             | 1,2533 | 08   | 21,321 | 43   | 23,986 |
| 16                             | 2,7646 | 13   | 21,611 | 48   | 24,016 |
| 18                             | 5,514  | 18   | 21,870 | 53   | 24,065 |
| 20                             | 10,049 | 23   | 22,132 | 58   | 24,110 |
| 22                             | 13,185 | 28   | 22,390 | 3 03 | 24,138 |
| 25                             | 15,815 | 33   | 22,562 | 08   | 24,135 |
| 29                             | 16,589 | 38   | 22,756 | 13   | 24,175 |
| 31                             | 16,980 | 43   | 22,933 | 18   | 24,188 |
| 33 temp. $900^\circ\text{C}$   |        | 48   | 23,046 | 23   | 24,203 |
| 33                             | 17,292 | 53   | 23,201 | 28   | 24,240 |
| 36                             | 17,845 | 2 00 | 23,375 | 33   | 24,263 |
| 38                             | 18,179 | 04   | 23,465 | 38   | 24,284 |
| 41                             | 18,632 |      |        |      |        |

Tablica XXXI

Próba nr 26. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 8%-wym dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ .  
Azotowanie w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu  
na ciężarze.

|                                |        |      |        |      |        |
|--------------------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 29 min.             |        | 0 35 | 19,519 | 1 35 | 24,363 |
| 0 00 temp. $600^\circ\text{C}$ |        | 38   | 20,062 | 39   | 24,402 |
| 03                             | 0,0087 | 41   | 20,565 | 45   | 24,451 |
| 05                             | 0,0759 | 44   | 21,176 | 49   | 24,480 |
| 08                             | 0,2915 | 48   | 21,915 | 54   | 24,502 |
| 11                             | 0,6525 | 51   | 22,398 | 2 00 | 24,540 |
| 13                             | 1,1635 | 53   | 22,695 | 04   | 24,550 |
| 15                             | 1,790  | 57   | 23,108 | 10   | 24,572 |
| 17                             | 2,710  | 1 00 | 23,372 | 15   | 24,602 |
| 19                             | 4,381  | 04   | 23,681 | 19   | 24,616 |
| 21                             | 8,388  | 07   | 23,842 | 24   | 25,629 |
| 24                             | 15,070 | 12   | 24,025 | 29   | 24,651 |
| 26                             | 17,615 | 16   | 24,105 | 34   | 24,664 |
| 28                             | 18,274 | 20   | 24,202 | 39   | 24,669 |
| 30                             | 18,822 | 24   | 24,242 |      |        |
| 32                             | 19,218 | 29   | 24,303 |      |        |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XXXII

Próba nr 27. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 10%-wym dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ .  
Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu  
na ciężarze.

|                    |                 |          |      |        |
|--------------------|-----------------|----------|------|--------|
| Czas nagr. 32 min. | 0 29            | 1 18,957 | 1 08 | 24,103 |
| 0 00 temp. 630° C  | 31              | 19,480   | 14   | 24,154 |
| 03      0,1657     | 35              | 20,562   | 21   | 24,215 |
| 06      0,5077     | 37              | 21,159   | 30   | 24,295 |
| 08      0,8765     | 41 temp. 900° C |          | 38   | 24,344 |
| 10      1,3868     | 41              | 22,163   | 43   | 24,373 |
| 12      2,109      | 45              | 22,638   | 50   | 24,383 |
| 14      3,051      | 48              | 23,242   | 58   | 24,460 |
| 16      4,372      | 50              | 23,427   | 2 03 | 24,460 |
| 19      7,183      | 53              | 23,657   | 09   | 24,519 |
| 21      10,411     | 56              | 23,814   | 20   | 24,575 |
| 23      14,792     | 1 00            | 23,961   | 27   | 24,608 |
| 27      18,395     | 04              | 24,036   |      |        |

Tablica XXXIII

Próba nr 28. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 2%-wym dodatkiem dolomitu.  
Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu  
na ciężarze.

|                         |      |       |      |       |
|-------------------------|------|-------|------|-------|
| Czas nagr. 44 min.      | 1 05 | 1,515 | 2 45 | 3,068 |
| Maksimum ubytku od      | 10   | 1,594 | 50   | 3,145 |
| chwili zapalenia pieca  | 16   | 1,709 | 55   | 3,220 |
| na 100g karbidu 0,9927g | 20   | 1,766 | 3 00 | 3,321 |
| 0 00 temp. 720° C       | 25   | 1,885 | 06   | 3,422 |
| 03      0 0132          | 30   | 1,926 | 10   | 3,479 |
| 07      0 0154          | 35   | 1,985 | 15   | 3,532 |
| 10      0,0835          | 40   | 2,080 | 21   | 3,613 |
| 13      0,1472          | 45   | 2,146 | 25   | 3,660 |
| 17      0,2614          | 50   | 2,251 | 31   | 3,718 |
| 21      0,4064          | 55   | 2,295 | 37   | 3,787 |
| 27      0,6457          | 2 01 | 2,381 | 42   | 3,855 |
| 31 temp. 900° C         | 05   | 2,480 | 46   | 3,896 |
| 31      0,7906          | 10   | 2,511 | 50   | 3,945 |
| 34      0,8917          | 15   | 2,590 | 55   | 4,004 |
| 38      0,9049          | 20   | 2,682 | 4 00 | 4,068 |
| 41      1,0520          | 26   | 2,763 | 05   | 4,125 |
| 45      1,1311          | 30   | 2,844 | 10   | 4,191 |
| 50      1,239           | 35   | 2,882 | 15   | 4,250 |
| 55      1,322           | 40   | 2,976 | 20   | 4,311 |
| 1 00      1,417         |      |       |      |       |

| Czas<br>w godz..<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz..<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz..<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|
|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XXXIV

Próba nr 29. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 2%-wym dodatkiem dolomitu. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                         |      |       |      |       |
|-------------------------|------|-------|------|-------|
| Czas nagrż. 46 min.     | 1 19 | 1,667 | 3 09 | 3,229 |
| Maksimum ubytku od      | 25   | 1,763 | 14   | 3,266 |
| chwili zapalenia pieca  | 29   | 1,802 | 19   | 3,332 |
| na 100 g karbidu 1,0869 | 35   | 1,885 | 24   | 3,349 |
| 0 00 temp. 745° C       | 39   | 1,932 | 29   | 3,403 |
| 03      0,0221          | 44   | 2,000 | 34   | 3,437 |
| 06      0,0344          | 50   | 2,086 | 39   | 3,476 |
| 09      0,0857          | 54   | 2,159 | 44   | 3,520 |
| 14      0,2105          | 59   | 2,233 | 49   | 3,564 |
| 19      0,3917          | 2 04 | 2,304 | 54   | 3,608 |
| 24      0,5434          | 09   | 2,370 | 59   | 3,657 |
| 26 temp. 900° C         | 14   | 2,443 | 4 06 | 3,723 |
| 29      0,7564          | 19   | 2,517 | 14   | 3,790 |
| 35      0,9155          | 24   | 2,580 | 19   | 3,836 |
| 39      0,9596          | 29   | 2,654 | 26   | 3,892 |
| 44      1,0869          | 35   | 2,757 | 34   | 3,961 |
| 49      1,165           | 40   | 2,825 | 39   | 4,008 |
| 54      1,248           | 44   | 2,876 | 48   | 4,083 |
| 59      1,337           | 49   | 2,955 | 55   | 4,137 |
| 1 04      1,420         | 54   | 3,021 | 5 02 | 4,211 |
| 09      1,493           | 59   | 3,104 | 08   | 4,272 |
| 14      1,574           | 3 04 | 3,180 | 14   | 4,333 |

Tablica XXXV

Próba nr 30. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z 2%-wym dodatkiem dolomitu. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                          |                 |        |      |       |
|--------------------------|-----------------|--------|------|-------|
| Czas nagrż. 37 min.      | 0 28            | 0,8077 | 1 18 | 2,085 |
| Maksimum ubytku od       | 30              | 0,8865 | 23   | 2,161 |
| chwili zapalenia pieca   | 33              | 1,0058 | 28   | 2,230 |
| na 100 g karbidu 0,8865g | 37 temp. 900 °C |        | 34   | 2,271 |
| 0 00 temp. 725° C        | 38              | 1,2445 | 38   | 2,321 |
| 02      0,0128           | 43              | 1,4342 | 43   | 2,381 |
| 05      0,0320           | 49              | 1,6068 | 48   | 2,416 |
| 08      0,0787           | 53              | 1,6835 | 53   | 2,504 |
| 12      0,1705           | 58              | 1,7602 | 58   | 2,568 |
| 15      0,2408           | 1 03            | 1,846  | 2 04 | 2,656 |
| 19      0,3985           | 08              | 1,927  | 08   | 2,712 |
| 23      0,5880           | 13              | 2,025  | 14   | 2,796 |

| Czas<br>w godz.<br>i min.<br>(h i min) | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min.<br>(h i min) | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min.<br>(h i min) | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|
|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy XXXV

|      |       |      |       |      |       |
|------|-------|------|-------|------|-------|
| 2 19 | 2,860 | 3 18 | 3,529 | 4 18 | 4,199 |
| 23   | 2,903 | 23   | 3,581 | 23   | 4,254 |
| 28   | 2,963 | 29   | 3,655 | 28   | 4,311 |
| 33   | 3,033 | 33   | 3,702 | 33   | 4,369 |
| 38   | 3,103 | 38   | 3,755 | 38   | 4,427 |
| 43   | 3,150 | 43   | 3,811 | 43   | 4,489 |
| 48   | 3,225 | 48   | 3,892 | 48   | 4,559 |
| 53   | 3,274 | 53   | 3,922 | 53   | 4,616 |
| 58   | 3,325 | 58   | 3,977 | 58   | 4,680 |
| 3 03 | 3,387 | 4 03 | 4,037 | 5 03 | 4,738 |
| 08   | 3,446 | 08   | 4,090 | 08   | 4,787 |
| 13   | 3,478 | 13   | 4,143 | 13   | 4,851 |

Tablica XXXVI

Próba nr 31. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z MgO w ilości odpowiadającej 2%-wemu dodatkowi poprzednio dodawanego dolomitu. Azotowanie w temperaturze 900 °C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                         |      |       |      |       |
|-------------------------|------|-------|------|-------|
| Czas nagr. 39 min.      | 1 21 | 2,291 | 3 21 | 4,392 |
| Maksimum ubytku od      | 26   | 2,405 | 26   | 4,464 |
| chwili zapalenia pieca  | 31   | 2,504 | 31   | 4,567 |
| na 100g karbidu 0,4412g | 36   | 2,603 | 37   | 4,619 |
| 0 00 temp. 680° C       | 41   | 2,719 | 41   | 4,668 |
| 02                      | 46   | 2,812 | 46   | 4,738 |
| 06                      | 51   | 2,886 | 51   | 4,802 |
| 11                      | 56   | 2,983 | 56   | 4,873 |
| 17                      | 2 01 | 3,090 | 4 01 | 4,945 |
| 21                      | 06   | 3,190 | 06   | 5,008 |
| 25                      | 11   | 3,275 | 12   | 5,088 |
| 28                      | 16   | 3,369 | 16   | 5,135 |
| 31                      | 21   | 3,468 | 21   | 5,211 |
| 34                      | 26   | 3,545 | 26   | 5,259 |
| 36 temp. 900° C         | 32   | 3,651 | 31   | 5,310 |
| 36                      | 36   | 3,376 | 36   | 5,358 |
| 41                      | 41   | 3,822 | 41   | 5,402 |
| 46                      | 47   | 3,906 | 46   | 5,454 |
| 51                      | 51   | 3,979 | 51   | 5,493 |
| 56                      | 57   | 4,066 | 56   | 5,541 |
| 1 02                    | 3 02 | 4,126 | 5 01 | 5,589 |
| 06                      | 08   | 4,207 | 06   | 5,644 |
| 11                      | 12   | 4,269 | 12   | 5,695 |
| 16                      | 17   | 4,344 | 16   | 5,732 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XXXVII

Próba nr 32. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z dodatkiem MgO w ilości odpowiadającej 2%-wemu dodatkowi poprzednio dodawanego dolomitu. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                         |      |       |      |       |
|-------------------------|------|-------|------|-------|
| Czas nagrzh. 39 min.    | 1 16 | 1,960 | 3 11 | 3,493 |
| Maksimum ubytku od      | 21   | 2,027 | 16   | 3,564 |
| chwili zapalenia pieca  | 26   | 2,109 | 24   | 3,667 |
| na 100g karbidu 0,5137g | 31   | 2,184 | 31   | 3,747 |
| 0 00. temp. 705° C      | 36   | 2,283 | 36   | 3,830 |
| 04 0,0111               | 42   | 2,333 | 41   | 3,876 |
| 08 0,0457               | 47   | 2,418 | 46   | 3,935 |
| 12 0,1091               | 51   | 2,466 | 51   | 3,989 |
| 16 0,2122               | 56   | 2,527 | 56   | 4,044 |
| 21 0,4205               | 2 01 | 2,605 | 4 03 | 4,094 |
| 23 0,5018               | 06   | 2,672 | 11   | 4,187 |
| 26 0,5252               | 11   | 2,747 | 17   | 4,270 |
| 30 temp. 900° C         | 17   | 2,815 | 21   | 4,330 |
| 30 0,8032               | 22   | 2,882 | 26   | 4,381 |
| 34 0,954                | 27   | 2,930 | 33   | 4,469 |
| 39 1,1285               | 31   | 2,979 | 41   | 4,568 |
| 44 1,259                | 36   | 3,037 | 46   | 4,619 |
| 47 1,323                | 41   | 3,096 | 51   | 4,687 |
| 51 1,434                | 47   | 3,172 | 57   | 4,742 |
| 56 1,563                | 51   | 3,225 | 5 01 | 4,790 |
| 1 01 1,695              | 56   | 3,291 | 06   | 4,845 |
| 07 1,791                | 3 01 | 3,350 | 11   | 4,893 |
| 12 1,882                | 06   | 3,421 | 16   | 4,945 |

Tablica XXXVIII

Próba nr 33. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z dodatkiem CaO w ilości odpowiadającej 2%-wemu dodatkowi dolomitu zawierającego 34,34% CaO. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                        |      |        |      |       |
|------------------------|------|--------|------|-------|
| Czas nagrzh. 27 min.   | 0 28 | 1,0884 | 1 29 | 2,635 |
| Maksimum ubytku od     | 33   | 1,248  | 33   | 2,739 |
| chwili zapalenia pieca | 38   | 1,421  | 38   | 2,833 |
| na 100g karbidu 0,5621 | 45   | 1,640  | 43   | 2,945 |
| 0 00 temp. 720° C      | 52   | 1,811  | 48   | 3,040 |
| 03 0,0042              | 58   | 1,958  | 54   | 1,143 |
| 08 0,0779              | 1 03 | 2,076  | 58   | 3,233 |
| 13 0,2737              | 08   | 2,187  | 2 03 | 3,320 |
| 19 temp. 900° C        | 13   | 2,303  | 08   | 3,400 |
| 19 0,6454              | 18   | 2,402  | 13   | 3,494 |
| 23 0,8716              | 23   | 2,516  | 18   | 3,585 |

| Czas<br>w godz.<br>i min.   | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|-----------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
| Ciąg dalszy tablicy XXXVIII |                                              |                           |                                              |                           |                                              |
| 2 23                        | 3,661                                        | 3 18                      | 4,410                                        | 4 23                      | 5,284                                        |
| 28                          | 3,741                                        | 23                        | 4,469                                        | 29                        | 5,360                                        |
| 33                          | 3,804                                        | 30                        | 4,574                                        | 35                        | 5,412                                        |
| 38                          | 3,880                                        | 38                        | 4,684                                        | 43                        | 5,492                                        |
| 43                          | 3,941                                        | 43                        | 4,743                                        | 48                        | 5,534                                        |
| 48                          | 4,006                                        | 49                        | 4,833                                        | 53                        | 5,581                                        |
| 53                          | 4,082                                        | 54                        | 4,915                                        | 5 00                      | 5,635                                        |
| 58                          | 4,166                                        | 4 00                      | 4,974                                        | 05                        | 5,682                                        |
| 3 03                        | 4,217                                        | 05                        | 5,029                                        | 11                        | 5,728                                        |
| 08                          | 4,292                                        | 10                        | 5,109                                        | 16                        | 5,774                                        |
| 14                          | 4,362                                        | 16                        | 5,176                                        |                           |                                              |

Tablica XXXIX

Próba nr 34. Mielony karbid techniczny 67,2%-wy z dodatkiem CaO w ilości odpowiadającej 2%-wemu dodatkowi dolomitu zawierającego 34,34% CaO. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                     |        |       |      |       |
|---------------------|--------|-------|------|-------|
| Czas nagr. 34 min.  | 1 21   | 2,270 | 3 21 | 4,505 |
| Maksimum ubytku     | 27     | 2,404 | 26   | 4,566 |
| od chwili zapalenia | 32     | 2,526 | 31   | 4,624 |
| pieca na 100g kar-  | 36     | 2,614 | 36   | 4,685 |
| bidu 0,4318g        | 41     | 2,717 | 42   | 4,769 |
| 0 00 temp. 695° C   | 47     | 2,839 | 46   | 4,815 |
| 06                  | 0,1070 | 51    | 51   | 4,881 |
| 10                  | 0,1476 | 56    | 56   | 4,944 |
| 14                  | 0,1648 | 2 01  | 4 01 | 4,994 |
| 18                  | 0,2102 | 06    | 09   | 5,116 |
| 22                  | 0,2904 | 11    | 16   | 5,178 |
| 25                  | 0,4127 | 16    | 21   | 5,235 |
| 28                  | 0,6018 | 21    | 27   | 5,304 |
| 31                  | 0,8177 | 26    | 33   | 5,380 |
| 34                  | 0,8744 | 31    | 37   | 5,407 |
| 38 temp. 900° C     | 36     | 3,879 | 42   | 5,502 |
| 38                  | 1,0387 | 42    | 46   | 5,544 |
| 42                  | 1,278  | 46    | 51   | 5,602 |
| 46                  | 1,399  | 51    | 56   | 5,667 |
| 51                  | 1,536  | 56    | 5 01 | 5,728 |
| 56                  | 1,639  | 3 01  | 06   | 5,793 |
| 1 01                | 1,769  | 06    | 11   | 5,858 |
| 06                  | 1,907  | 11    | 16   | 5,926 |
| 11                  | 2,021  | 16    | 21   | 5,980 |
| 16                  | 2,140  |       |      |       |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XL

Próba nr 35. Karbid spreparowany nr 1. (81,1%  $\text{CaC}_2$ , 0,7% N,  $V=31,5$ ). Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                        |        |      |       |      |       |
|------------------------|--------|------|-------|------|-------|
| Czas nagr. 31 min.     |        | 1 30 | 3,741 | 3 35 | 5,899 |
| Maksimum ubytku od     |        | 35   | 3,823 | 40   | 5,991 |
| chwili zapalenia pieca |        | 40   | 3,920 | 45   | 6,067 |
| na 100g badanego kar-  |        | 45   | 4,014 | 50   | 6,144 |
| bidu 0,1789g           |        | 51   | 4,118 | 55   | 6,233 |
| 0 00 temp. 630° C      |        | 55   | 4,198 | 4 00 | 6,297 |
| 05                     | 0,0153 | 2 00 | 4,278 | 05   | 6,397 |
| 10                     | 0,1252 | 05   | 4,365 | 10   | 6,474 |
| 15                     | 0,2582 | 10   | 4,459 | 15   | 6,556 |
| 20                     | 0,4755 | 16   | 4,551 | 21   | 6,642 |
| 22                     | 0,5649 | 20   | 4,633 | 26   | 6,706 |
| 26                     | 0,8257 | 25   | 4,710 | 30   | 6,760 |
| 30                     | 1,1496 | 31   | 4,832 | 35   | 6,837 |
| 35                     | 1,498  | 35   | 4,904 | 40   | 6,916 |
| 40                     | 1,660  | 40   | 4,986 | 45   | 6,990 |
| 42 temp. 900° C        |        | 46   | 5,083 | 50   | 7,074 |
| 50                     | 2,314  | 51   | 5,165 | 55   | 7,184 |
| 55                     | 2,557  | 55   | 5,223 | 5 00 | 7,220 |
| 1 00                   | 2,782  | 3 00 | 5,308 | 05   | 7,300 |
| 05                     | 2,994  | 05   | 5,400 | 10   | 7,379 |
| 10                     | 3,199  | 10   | 5,487 | 15   | 7,450 |
| 16                     | 3,449  | 16   | 5,587 | 20   | 7,522 |
| 20                     | 3,575  | 20   | 5,666 | 25   | 7,604 |
| 26                     | 3,659  | 28   | 5,796 |      |       |

Tablica XLI

Próba nr 36. Karbid spreparowany nr 2. (65,4%  $\text{CaC}_2$ , 0,2% N,  $V=45$ ). Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tabela obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                        |        |                 |        |      |       |
|------------------------|--------|-----------------|--------|------|-------|
| Czas nagr. 33 min.     |        | 0 27            | 1,0317 | 1 15 | 3,561 |
| Maksimum ubytku od     |        | 32              | 1,466  | 20   | 3,812 |
| chwili zapalenia pieca |        | 36 temp. 900° C |        | 25   | 4,064 |
| na 100g badanego kar-  |        | 36              | 1,628  | 31   | 4,279 |
| bidu 0,1748g           |        | 40              | 1,775  | 35   | 4,353 |
| 0 00 temp. 660° C      |        | 45              | 2,124  | 40   | 4,644 |
| 03                     | 0,005  | 50              | 2,352  | 45   | 4,935 |
| 08                     | 0,0539 | 55              | 2,556  | 50   | 5,039 |
| 14                     | 0,1407 | 1 00            | 2,759  | 55   | 5,243 |
| 19                     | 0,4429 | 06              | 3,030  | 2 00 | 5,435 |
| 23                     | 0,6463 | 10              | 3,328  | 05   | 5,659 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy XLI

|      |       |      |       |      |       |
|------|-------|------|-------|------|-------|
| 2 10 | 5,823 | 3 15 | 7,714 | 4 20 | 8,648 |
| 15   | 6,004 | 22   | 7,816 | 25   | 8,717 |
| 20   | 6,134 | 27   | 7,888 | 30   | 8,779 |
| 26   | 6,335 | 31   | 7,948 | 35   | 8,845 |
| 31   | 6,494 | 35   | 8,007 | 40   | 8,911 |
| 35   | 6,631 | 40   | 8,085 | 46   | 8,977 |
| 40   | 6,775 | 45   | 8,160 | 51   | 9,055 |
| 45   | 6,942 | 50   | 8,235 | 55   | 9,085 |
| 50   | 7,080 | 56   | 8,313 | 5 00 | 9,168 |
| 55   | 7,212 | 4 00 | 8,372 | 05   | 9,222 |
| 3 00 | 7,367 | 05   | 8,456 | 10   | 9,282 |
| 05   | 7,497 | 10   | 8,510 | 15   | 9,360 |
| 10   | 7,618 | 15   | 8,582 | 20   | 9,414 |

Tablica XLII

Próba nr 37. Karbid spreparowany nr 3. (2% wtopionego fluorytu, 68,3%  $\text{CaC}_2$ , 0,45% N,  $V=31,5$ ). Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                        |        |        |      |        |
|------------------------|--------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 34 min.     | 0 52   | 13,439 | 2 36 | 19,946 |
| Maksimum ubytku od     | 54     | 13,844 | 41   | 20,119 |
| chwili zapalenia pieca | 57     | 14,193 | 46   | 20,290 |
| na 100g badanego kar-  | 59     | 14,401 | 51   | 20,420 |
| bidu 0,0517g           | 1 02   | 14,721 | 56   | 20,666 |
| 0 00 temp. 645° C      | 05     | 14,999 | 3 01 | 20,712 |
| 05                     | 0,0042 | 09     | 06   | 20,836 |
| 09                     | 0,0069 | 13     | 12   | 21,004 |
| 14                     | 0,0771 | 17     | 16   | 21,099 |
| 18                     | 0,1750 | 21     | 21   | 21,216 |
| 22                     | 0,4442 | 26     | 26   | 21,340 |
| 26                     | 0,7584 | 32     | 31   | 21,474 |
| 31                     | 1,2604 | 37     | 36   | 21,567 |
| 33                     | 1,523  | 41     | 41   | 21,668 |
| 35                     | 1,827  | 46     | 46   | 21,764 |
| 37 temp. 900° C        | 51     | 18,049 | 51   | 21,858 |
| 37                     | 2,308  | 56     | 56   | 21,957 |
| 39                     | 3,006  | 2 01   | 4 01 | 22,010 |
| 41                     | 4,154  | 06     | 07   | 22,140 |
| 44                     | 6,779  | 11     | 11   | 22,211 |
| 45                     | 7,941  | 16     | 16   | 22,287 |
| 47                     | 10,339 | 21     | 21   | 22,369 |
| 48                     | 11,194 | 26     | 26   | 22,440 |
| 50                     | 12,711 | 31     | 32   | 22,533 |



| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy XLII

|      |        |      |        |      |        |
|------|--------|------|--------|------|--------|
| 4 36 | 22,595 | 4 46 | 22,716 | 4 57 | 22,903 |
| 41   | 22,666 | 51   | 22,811 | 5 01 | 22,965 |

Tablica XLIII

Próba nr 38. Karbid spreparowany nr 4. (2% wtopionego fluorytu, 71,5%  $\text{CaC}_2$ , 0,2% N, V=45). Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tabela obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |        |                    |       |
|--------------------|--------|--------|--------------------|-------|
| Czas nagr. 35 min. | 0 22   | 0,6237 | 0 39               | 3,636 |
| 0 00 temp. 660° C  | 24     | 0,8675 | 41                 | 4,078 |
| 03                 | 0,0020 | 27     | 42 przerwa prądowa |       |
| 07                 | 0,0103 | 32     | przy temp. 295° C  |       |
| 12                 | 0,0950 | 35     |                    |       |
| 18                 | 0,3201 | 37     |                    |       |

Tablica XLIV

Próba nr 39. Karbid spreparowany nr 1. (81,1%  $\text{CaC}_2$ , 0,7% N, V=31,5). Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                        |        |       |      |       |
|------------------------|--------|-------|------|-------|
| Czas nagr. 32 min.     | 1 27   | 2,757 | 3 22 | 4,872 |
| Maksimum ubytku od     | 32     | 2,882 | 28   | 4,951 |
| chwili zapalenia pieca | 37     | 2,997 | 32   | 5,020 |
| na 100 g karbidu       | 42     | 3,117 | 37   | 5,089 |
| 0,2958 g               | 47     | 3,189 | 42   | 5,161 |
| 0 00 temp. 665° C      | 53     | 3,367 | 48   | 5,253 |
| 05                     | 0,0183 | 57    | 52   | 5,311 |
| 12                     | 0,0922 | 2 03  | 58   | 5,399 |
| 17                     | 0,2261 | 08    | 4 02 | 5,496 |
| 22                     | 0,4386 | 12    | 07   | 5,579 |
| 26                     | 0,6292 | 18    | 13   | 5,671 |
| 31                     | 1,0989 | 22    | 20   | 5,768 |
| 37                     | 1,2559 | 27    | 26   | 5,871 |
| 42 temp. 900° C        | 32     | 4,092 | 32   | 5,948 |
| 42                     | 1,455  | 37    | 37   | 6,017 |
| 47                     | 1,635  | 42    | 42   | 6,077 |
| 52                     | 1,796  | 47    | 47   | 6,150 |
| 57                     | 1,937  | 52    | 52   | 6,197 |
| 1 04                   | 2,124  | 57    | 57   | 6,253 |
| 08                     | 2,258  | 3 02  | 5 02 | 6,313 |
| 12                     | 2,369  | 08    | 07   | 6,396 |
| 17                     | 2,498  | 12    | 12   | 6,470 |
| 22                     | 2,628  | 17    | 17   | 6,530 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XLV

Próba nr 40. Karbid spreparowany nr 3. (2% wtopionego fluorytu 68,3%  $\text{CaC}_2$ , 0,45% N,  $V=31,5$ ). Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                        |      |        |      |        |
|------------------------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 37 min.     | 0 54 | 20,833 | 2 38 | 24,534 |
| Maksimum ubytku od     | 58   | 21,083 | 44   | 24,662 |
| chwili zapalenia pieca | 1 01 | 21,230 | 53   | 24,833 |
| na 100 g karbidu       | 04   | 21,413 | 58   | 24,929 |
| 0,0271                 | 08   | 21,623 | 3 03 | 25,004 |
| 0 00 temp. 675° C      | 13   | 21,853 | 08   | 25,081 |
| 03                     | 19   | 21,119 | 13   | 25,163 |
| 07                     | 23   | 22,262 | 18   | 25,256 |
| 13                     | 29   | 22,498 | 24   | 25,329 |
| 17                     | 34   | 22,691 | 29   | 25,460 |
| 20                     | 39   | 22,866 | 34   | 25,482 |
| 22                     | 43   | 23,025 | 38   | 25,522 |
| 24                     | 48   | 23,209 | 43   | 25,579 |
| 26                     | 53   | 23,248 | 48   | 25,635 |
| 29                     | 59   | 23,547 | 53   | 25,683 |
| 31                     | 2 03 | 23,667 | 58   | 25,729 |
| 33 temp. 900° C        | 08   | 23,821 | 4 03 | 25,784 |
| 33                     | 13   | 23,953 | 08   | 25,824 |
| 37                     | 18   | 24,093 | 14   | 25,893 |
| 38                     | 23   | 24,225 | 18   | 25,896 |
| 40                     | 29   | 24,333 | 24   | 25,928 |
| 45                     | 33   | 24,433 | 30   | 25,957 |
| 49                     |      |        |      |        |

Tablica XLVI

Próba nr 41. Karbid spreparowany nr 2. (65,4%  $\text{CaC}_2$ , 0,2% N,  $V=45$ ). Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |      |              |      |       |
|--------------------|------|--------------|------|-------|
| Czas nagr. 35 min. | 0 33 | 1,876        | 1 15 | 4,263 |
| 0 00 temp. 680° C  | 36   | temp. 900° C | 20   | 4,483 |
| 05                 | 36   | 2,074        | 25   | 4,671 |
| 08                 | 40   | 2,315        | 31   | 4,952 |
| 11                 | 46   | 2,657        | 36   | 5,141 |
| 15                 | 50   | 2,837        | 40   | 5,297 |
| 18                 | 55   | 3,183        | 45   | 5,469 |
| 21                 | 1 00 | 3,460        | 50   | 5,672 |
| 25                 | 05   | 3,723        | 55   | 5,811 |
| 29                 | 10   | 4,007        | 2 00 | 5,972 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
| Ciąg dalszy tablicy XLVI  |                                              |                           |                                              |                           |                                              |
| 2 05                      | 6,134                                        | 3 05                      | 7,773                                        | 4 10                      | 9,141                                        |
| 10                        | 6,291                                        | 10                        | 7,884                                        | 16                        | 9,256                                        |
| 16                        | 6,476                                        | 15                        | 8,009                                        | 20                        | 9,372                                        |
| 21                        | 6,637                                        | 21                        | 8,152                                        | 25                        | 9,455                                        |
| 25                        | 6,767                                        | 25                        | 8,240                                        | 30                        | 9,543                                        |
| 30                        | 6,901                                        | 31                        | 8,379                                        | 35                        | 9,649                                        |
| 35                        | 7,034                                        | 36                        | 8,462                                        | 40                        | 9,718                                        |
| 41                        | 7,164                                        | 46                        | 8,660                                        | 50                        | 9,862                                        |
| 45                        | 7,275                                        | 50                        | 8,753                                        | 55                        | 9,979                                        |
| 50                        | 7,413                                        | 55                        | 8,841                                        | 5 00                      | 10,055                                       |
| 55                        | 7,529                                        | 4 01                      | 8,970                                        | 05                        | 10,175                                       |
| 3 00                      | 7,649                                        | 05                        | 9,039                                        |                           |                                              |

Tablica XLVII

Próba nr 42. Karbid spreparowany nr 4. (2% wtopionego fluorytu, 71,5%  $\text{CaC}_2$ , 0,2% N, V=45). Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |        |      |        |
|--------------------|--------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 30 min. | 1 21   | 12,475 | 3 15 | 18,963 |
| 0 00 temp. 630° C  | 25     | 12,968 | 20   | 19,101 |
| 05                 | 0,0228 | 30     | 25   | 19,235 |
| 10                 | 0,0736 | 35     | 30   | 19,401 |
| 15                 | 0,1710 | 39     | 35   | 19,487 |
| 19                 | 0,2896 | 44     | 40   | 19,605 |
| 22                 | 0,4506 | 47     | 45   | 19,710 |
| 25                 | 0,7216 | 52     | 50   | 19,833 |
| 28                 | 1,0824 | 56     | 55   | 19,938 |
| 31                 | 1,448  | 2 00   | 4 00 | 20,013 |
| 34                 | 1,766  | 05     | 05   | 20,123 |
| 37                 | 2,203  | 10     | 10   | 20,191 |
| 40                 | 2,768  | 15     | 15   | 20,276 |
| 43 temp. 90° C     | 20     | 16,918 | 20   | 20,365 |
| 43                 | 3,452  | 27     | 25   | 20,450 |
| 46                 | 4,710  | 31     | 30   | 20,531 |
| 48                 | 5,825  | 35     | 36   | 20,625 |
| 50                 | 6,717  | 40     | 42   | 20,717 |
| 53                 | 7,852  | 45     | 48   | 20,806 |
| 56                 | 8,654  | 50     | 54   | 20,882 |
| 1 01               | 9,651  | 55     | 5 00 | 20,972 |
| 05                 | 10,410 | 3 00   | 05   | 21,044 |
| 09                 | 10,985 | 05     | 10   | 21,064 |
| 13                 | 11,583 | 11     | 15   | 21,162 |
| 16                 | 11,898 |        |      |        |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica XLVIII

Próba nr 43. Karbid spreparowany nr. 4. (2% wtopionego fluorytu 71,5%  $\text{CaC}_2$ , 0,2% N,  $V=45$ ). Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900 °C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |      |        |      |        |
|--------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 32 min. |        | 1 06 | 11,801 | 3 12 | 19,510 |
| 0 00 temp. 680° C  |        | 11   | 12,366 | 17   | 19,667 |
| 03                 | 0,0185 | 17   | 12,962 | 22   | 19,816 |
| 06                 | 0,0601 | 22   | 13,401 | 27   | 19,936 |
| 11                 | 0,1850 | 27   | 13,897 | 32   | 20,093 |
| 14                 | 0,3052 | 31   | 14,225 | 38   | 20,228 |
| 16                 | 0,4578 | 36   | 14,636 | 42   | 20,338 |
| 18                 | 0,6982 | 42   | 15,103 | 48   | 20,482 |
| 21                 | 1,0682 | 47   | 15,465 | 52   | 20,565 |
| 24                 | 1,383  | 52   | 15,792 | 57   | 20,695 |
| 27                 | 1,859  | 57   | 16,055 | 4 02 | 20,815 |
| 29                 | 2,196  | 2 02 | 16,435 | 07   | 20,916 |
| 31 temp. 900° C    |        | 07   | 16,609 | 12   | 20,999 |
| 31                 | 2,668  | 12   | 17,032 | 17   | 21,083 |
| 33                 | 3,255  | 17   | 17,263 | 22   | 21,157 |
| 35                 | 3,935  | 22   | 17,532 | 27   | 21,265 |
| 37                 | 4,939  | 27   | 17,772 | 32   | 21,300 |
| 39                 | 5,915  | 27   | 17,772 | 38   | 21,431 |
| 42                 | 7,265  | 32   | 18,017 | 43   | 21,545 |
| 44                 | 7,945  | 37   | 18,243 | 47   | 21,694 |
| 46                 | 8,583  | 42   | 18,438 | 52   | 21,694 |
| 49                 | 9,004  | 48   | 18,683 | 58   | 21,767 |
| 52                 | 9,887  | 53   | 18,873 | 5 02 | 21,828 |
| 55                 | 10,350 | 57   | 19,038 | 07   | 21,883 |
| 57                 | 10,655 | 3 02 | 19,164 | 12   | 21,948 |
| 1 02               | 11,339 | 07   | 19,344 |      |        |

Tablica XLIX

Próba nr 44. Karbid spreparowany nr 3. (2% wtopionego fluorytu, 68,3%  $\text{CaC}_2$ , 0,45% N,  $V=31,5$ ). Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900 °C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze

|                    |        |                 |        |      |        |
|--------------------|--------|-----------------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 34 min. |        | 0 20            | 0,9208 | 0 40 | 9,043  |
| 0 00 temp. 675° C  |        | 23              | 1,2768 | 42   | 9,660  |
| 02                 | 0,0095 | 25              | 1,633  | 44   | 10,215 |
| 07                 | 0,0187 | 27              | 2,079  | 46   | 10,642 |
| 10                 | 0,1305 | 29              | 2,825  | 49   | 11,129 |
| 14                 | 0,2919 | 32 temp. 900 °C |        | 51   | 11,519 |
| 16                 | 0,3218 | 32              | 4,453  | 56   | 12,204 |
| 18                 | 0,6581 | 38              | 8,307  | 58   | 12,489 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy XLIX

|      |        |      |        |      |        |
|------|--------|------|--------|------|--------|
| 1 02 | 13,035 | 2 02 | 17,644 | 3 12 | 20,269 |
| 06   | 13,467 | 07   | 17,881 | 17   | 20,367 |
| 11   | 14,019 | 12   | 18,119 | 22   | 20,482 |
| 16   | 14,530 | 17   | 18,346 | 27   | 20,606 |
| 20   | 14,867 | 22   | 18,587 | 32   | 20,724 |
| 24   | 15,225 | 27   | 18,769 | 37   | 20,839 |
| 29   | 15,570 | 32   | 18,940 | 42   | 20,933 |
| 32   | 15,845 | 37   | 19,129 | 47   | 21,033 |
| 35   | 16,026 | 42   | 19,324 | 52   | 21,132 |
| 38   | 16,206 | 47   | 19,509 | 57   | 21,222 |
| 42   | 16,453 | 52   | 19,613 | 4 02 | 21,318 |
| 47   | 16,775 | 57   | 19,813 | 07   | 21,384 |
| 53   | 17,155 | 3 02 | 19,956 | 12   | 21,469 |
| 58   | 17,402 | 07   | 20,131 |      |        |

Tablica L

Próba nr 45. Karbid spreparowany nr 1. (81,1%  $\text{CaC}_2$ , 0,7% N, preparowany przy 31,5 V). Azotowanie w temperaturze 900° C z 2%-wym dodatkiem domieszanego  $\text{CaF}_2$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| Czas nagr. 35 min. | 1 21   | 11,840 | 3 10   | 18,104 |
| 0 00 temp. 695° C  | 25     | 12,636 | 15     | 18,218 |
| 05                 | 0,0718 | 29     | 13,254 | 18,353 |
| 10                 | 0,3352 | 35     | 13,776 | 18,511 |
| 15                 | 0,9001 | 40     | 14,120 | 18,640 |
| 18                 | 1,369  | 45     | 14,465 | 18,765 |
| 22                 | 1,916  | 50     | 14,786 | 18,898 |
| 25                 | 2,323  | 55     | 15,145 | 19,019 |
| 28 temp. 900° C    | 2 00   | 15,398 | 50     | 19,152 |
| 28                 | 2,950  | 05     | 15,696 | 19,277 |
| 31                 | 3,965  | 10     | 15,920 | 19,406 |
| 33                 | 4,774  | 15     | 16,169 | 19,526 |
| 35                 | 5,390  | 20     | 16,399 | 19,626 |
| 38                 | 6,210  | 25     | 16,605 | 19,765 |
| 42                 | 7,015  | 30     | 16,787 | 19,894 |
| 44                 | 7,331  | 35     | 16,974 | 20,072 |
| 48                 | 7,963  | 40     | 17,146 | 20,196 |
| 51                 | 8,346  | 45     | 17,295 | 20,282 |
| 55                 | 8,805  | 50     | 17,481 | 20,383 |
| 1 00               | 9,337  | 55     | 17,644 | 20,469 |
| 06                 | 9,921  | 3 00   | 18,811 | 20,560 |
| 10                 | 10,352 | 05     | 17,974 | 20,598 |
| 16                 | 10,931 |        |        |        |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica LI.

Próba nr 46. Karbid spreparowany nr 1 zawierający: 81,1%  $\text{CaC}_2$  i 0,7%  $\text{N}_2$ , preparowany przy 31,5 V. Azotowanie w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  z 2%-wym dodatkiem domieszanego  $\text{CaF}_2$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                                |        |      |        |      |        |
|--------------------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 23 min.             |        | 1 24 | 12,107 | 3 15 | 17,142 |
| 0 00 temp. $700^\circ\text{C}$ |        | 30   | 12,539 | 20   | 17,286 |
| 02                             | 0,0025 | 35   | 12,875 | 26   | 17,332 |
| 06                             | 0,1221 | 40   | 13,114 | 30   | 17,565 |
| 10                             | 0,4356 | 45   | 13,419 | 35   | 17,680 |
| 13                             | 0,9321 | 50   | 13,712 | 41   | 17,860 |
| 15                             | 1,4613 | 55   | 13,992 | 45   | 17,959 |
| 18                             | 2,073  | 2 01 | 14,295 | 51   | 18,142 |
| 21 temp. $900^\circ\text{C}$   |        | 07   | 14,570 | 57   | 18,338 |
| 21                             | 3,244  | 10   | 14,710 | 4 03 | 18,436 |
| 24                             | 4,700  | 15   | 14,934 | 09   | 18,637 |
| 27                             | 5,792  | 20   | 15,168 | 15   | 18,772 |
| 30                             | 6,574  | 25   | 15,388 | 20   | 18,852 |
| 34                             | 7,272  | 30   | 15,582 | 25   | 18,962 |
| 39                             | 7,990  | 35   | 15,791 | 30   | 19,060 |
| 42                             | 8,580  | 40   | 15,930 | 35   | 19,180 |
| 47                             | 8,927  | 45   | 16,136 | 40   | 19,270 |
| 53                             | 9,570  | 51   | 16,334 | 45   | 19,385 |
| 57                             | 9,974  | 55   | 16,474 | 50   | 19,504 |
| 1 02                           | 10,427 | 3 00 | 16,628 | 55   | 19,629 |
| 07                             | 10,866 | 05   | 16,793 | 5 00 | 19,724 |
| 12                             | 11,205 | 10   | 16,982 | 06   | 19,853 |
| 18                             | 11,650 |      |        |      |        |

Tablica LII.

Próba nr 47. Karbid spreparowany nr 2 zawierający: 65,4%  $\text{CaC}_2$  i 0,2%  $\text{N}_2$ , preparowany przy 45 V. Azotowanie w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  z 2%-wym dodatkiem domieszanego  $\text{CaF}_2$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                                |        |      |        |      |        |
|--------------------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 24 min.             |        | 0 27 | 9,161  | 1 15 | 14,943 |
| 0 00 temp. $700^\circ\text{C}$ |        | 31   | 10,182 | 21   | 15,378 |
| 05                             | 0,0497 | 34   | 10,679 | 26   | 15,666 |
| 10                             | 0,4817 | 37   | 11,100 | 30   | 15,960 |
| 12                             | 0,8578 | 41   | 11,816 | 36   | 16,278 |
| 14                             | 1,3737 | 45   | 12,133 | 40   | 16,534 |
| 17                             | 2,113  | 50   | 12,743 | 45   | 16,793 |
| 20 temp. $900^\circ\text{C}$   |        | 55   | 13,222 | 51   | 17,149 |
| 20                             | 4,071  | 1 00 | 13,775 | 55   | 17,429 |
| 22                             | 6,085  | 05   | 14,142 | 2 01 | 17,566 |
| 24                             | 7,801  | 10   | 14,572 | 05   | 17,715 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
| Ciąg dalszy tablicy LII   |                                              |                           |                                              |                           |                                              |
| 2 10                      | 17,939                                       | 2 55                      | 19,425                                       | 3 35                      | 20,139                                       |
| 15                        | 18,131                                       | 3 00                      | 19,487                                       | 41                        | 20,213                                       |
| 20                        | 18,424                                       | 06                        | 19,648                                       | 48                        | 20,282                                       |
| 24                        | 18,633                                       | 13                        | 19,766                                       | 55                        | 20,375                                       |
| 32                        | 18,741                                       | 19                        | 19,865                                       | 4 00                      | 20,431                                       |
| 39                        | 18,965                                       | 25                        | 19,971                                       | 05                        | 20,479                                       |
| 45                        | 19,126                                       | 30                        | 20,065                                       | 10                        | 20,505                                       |
| 50                        | 19,275                                       |                           |                                              |                           |                                              |

Tablica LIII

Próba nr 48. Karbid spreparowany nr 2 zawierający: 65,4%  $\text{CaC}_2$  i 0,2%  $\text{N}_2$ , spreparowany przy 45 V. Azotowanie w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  z 2%-wym dodatkiem domieszanego  $\text{CaF}_2$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                                |        |        |      |        |
|--------------------------------|--------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 23 min.             | 0 58   | 11,089 | 2 22 | 15,857 |
| 0 00 temp. $710^\circ\text{C}$ | 1 03   | 11,504 | 30   | 16,123 |
| 03                             | 0,0831 | 08     | 35   | 16,256 |
| 07                             | 0,3157 | 15     | 40   | 16,381 |
| 11                             | 0,8307 | 21     | 45   | 16,508 |
| 14                             | 1,5115 | 25     | 50   | 16,588 |
| 17                             | 2,351  | 30     | 55   | 16,679 |
| 22                             | 4,851  | 35     | 3 01 | 16,780 |
| 24                             | 5,574  | 40     | 05   | 16,837 |
| 27                             | 6,213  | 45     | 11   | 16,887 |
| 31                             | 7,202  | 50     | 18   | 16,979 |
| 37 temp. $900^\circ\text{C}$   | 55     | 14,927 | 24   | 17,012 |
| 40                             | 8,631  | 2 00   | 30   | 17,045 |
| 45                             | 9,478  | 05     | 35   | 17,070 |
| 49                             | 9,943  | 10     | 40   | 17,074 |
| 53                             | 10,475 | 15     |      |        |

Tablica LIV

Próba nr 49. Karbid K 28 spreparowany, o granulacji 1–2 mm. Azotowanie bez dodatków w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                                |        |        |      |       |
|--------------------------------|--------|--------|------|-------|
| Czas nagr. 23 min.             | 0 18   | 0,8834 | 0 52 | 1,918 |
| 0 00 temp. $800^\circ\text{C}$ | 22     | 1,149  | 57   | 1,943 |
| 07                             | 0,0737 | 27     | 1 02 | 1,956 |
| 09 temp. $900^\circ\text{C}$   | 32     | 1,534  | 07   | 1,950 |
| 10                             | 0,2295 | 37     | 17   | 1,941 |
| 12                             | 0,4037 | 43     | 27   | 1,905 |
| 15                             | 0,6545 | 47     | 37   | 1,893 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica LV

Próba nr 50. Karbid K 28 spreparowany, o granulacji 1—2 mm. Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |      |        |      |        |
|--------------------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 80 min. | 0 40 | 0,395  | 1 35 | 0,9037 |
| 0 00 temp. 760° C  | 45   | 0,4363 | 40   | 0,9368 |
| 05   0,0162        | 50   | 0,5004 | 47   | 0,9843 |
| 11   0,0662        | 55   | 0,5542 | 55   | 1,0381 |
| 15 temp. 900° C    | 1 00 | 0,6162 | 2 00 | 1,0754 |
| 15   0,1034        | 05   | 0,6667 | 06   | 1,0959 |
| 19   0,1406        | 10   | 0,701  | 12   | 1,1516 |
| 23   0,1861        | 15   | 0,7506 | 20   | 1,204  |
| 27   0,2273        | 21   | 0,7941 | 25   | 1,229  |
| 31   0,2792        | 25   | 0,8396 | 30   | 1,270  |
| 35   0,3329        | 30   | 0,8642 | 35   | 1,285  |

Tablica LVI

Próba nr 51. Karbid K 27 spreparowany, o granulacji 1—2 mm. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |                   |        |        |        |
|--------------------|-------------------|--------|--------|--------|
| Czas nagr. 80 min. | 0 20 temp. 900° C | 0 36   | 0,4387 |        |
| 0 00 temp. 700° C  | 20                | 0,1867 | 40     | 0,5486 |
| 05   0,008         | 25                | 0,2561 | 45     | 0,5062 |
| 10   0,0317        | 31                | 0,3335 | 51     | 0,5539 |
| 16   0,1351        |                   |        |        |        |

Tablica LVII

Próba nr 52. Karbid K 27 spreparowany, o granulacji 1—2 mm. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |      |        |      |       |
|--------------------|------|--------|------|-------|
| Czas nagr. 73 min. | 0 57 | 0,6599 | 1 57 | 1,152 |
| 0 00 temp. 780° C  | 1 02 | 0,7057 | 2 02 | 1,167 |
| 06   0,0534        | 07   | 0,7457 | 07   | 1,197 |
| 12   0,0954        | 12   | 0,8097 | 12   | 1,243 |
| 17 temp. 900° C    | 17   | 0,9636 | 17   | 1,276 |
| 17   0,1984        | 22   | 0,8964 | 22   | 1,297 |
| 22   0,259         | 27   | 0,9193 | 27   | 1,316 |
| 27   0,3271        | 32   | 0,9645 | 32   | 1,366 |
| 32   0,4082        | 37   | 0,9994 | 37   | 1,385 |
| 37   0,4654        | 42   | 1,0413 | 42   | 1,411 |
| 42   0,5128        | 47   | 1,088  | 47   | 1,438 |
| 47   0,5664        | 52   | 1,104  | 52   | 1,461 |
| 52   0,6179        |      |        |      |       |



| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica LVIII

Próba nr 53. Karbid techniczny z 0,5%-wym dodatkiem Ferrum Reductum. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |      |        |      |        |
|--------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 57 min. |        | 0 48 | 1,5016 | 1 42 | 2,3487 |
| 0 00 temp. 770° C  |        | 52   | 1,5907 | 52   | 2,4865 |
| 03                 | 0,0459 | 1 05 | 1,8203 | 2 07 | 2,6846 |
| 07                 | 0,2079 | 09   | 1,9036 | 17   | 2,8310 |
| 09                 | 0,3417 | 12   | 1,9524 | 27   | 2,9688 |
| 15 temp. 900° C    |        | 17   | 2,0184 | 37   | 3,0779 |
| 15                 | 0,6167 | 22   | 2,0581 | 47   | 3,2129 |
| 22                 | 0,9572 | 27   | 2,1427 | 57   | 3,3077 |
| 27                 | 1,0308 | 32   | 2,2137 | 3 07 | 3,4110 |
| 32                 | 1,1514 | 37   | 2,2826 | 21   | 3,4684 |
| 42                 | 1,3868 |      |        |      |        |

Tablica LIX

Próba nr 54. Karbid techniczny z 1%-wym dodatkiem Ferrum Reductum. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |      |        |      |        |
|--------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 70 min. |        | 0 40 | 0,7944 | 2 00 | 2,2421 |
| 0 00 temp. 690° C  |        | 50   | 1,0304 | 10   | 2,3947 |
| 05                 | 0,0173 | 1 00 | 1,2319 | 20   | 2,5461 |
| 15                 | 0,1123 | 11   | 1,4391 | 30   | 2,6797 |
| 20                 | 0,2360 | 20   | 1,6032 | 40   | 2,8092 |
| 30                 | 0,4133 | 30   | 1,7787 | 50   | 2,9300 |
| 35                 | 0,6332 | 40   | 1,9457 | 3 00 | 3,0498 |
| 36 temp. 900° C    |        | 50   | 1,9457 | 05   | 3,1142 |

Tablica LX

Próba nr 55. Karbid K 31 spreparowany, kruszony o granulacji 1–2 mm. Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |      |        |      |        |
|--------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 3 godz. |        | 0 35 | 0,0934 | 1 24 | 0,2304 |
| 11 min.            |        | 39   | 0,1053 | 29   | 0,2404 |
| 0 00 temp. 830° C  |        | 44   | 0,1191 | 35   | 0,2538 |
| 04                 | 0,0042 | 49   | 0,1352 | 40   | 0,2683 |
| 10                 | 0 0145 | 54   | 0,1478 | 45   | 0,2798 |
| 14                 | 0 0283 | 1 00 | 0,1623 | 2 00 | 0,3001 |
| 19                 | 0 0417 | 04   | 0,1753 | 05   | 0,3101 |
| 24 temp. 900° C    |        | 10   | 0,1975 | 11   | 0,3258 |
| 24                 | 0,0566 | 14   | 0,2019 | 20   | 0,3453 |
| 29                 | 0,0708 | 19   | 0,2159 | 30   | 0,3713 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy LX

|      |        |      |        |      |        |
|------|--------|------|--------|------|--------|
| 2 40 | 0,3912 | 2 59 | 0,4383 | 3 16 | 0,4841 |
| 44   | 0,4027 | 3 04 | 0,4547 | 20   | 0,4906 |
| 49   | 0,419  | 10   | 0,4711 | 24   | 0,5098 |
| 55   | 0,4291 |      |        |      |        |

Tablica LXI

Próba nr 56. Karbid K 31 spreparowany, kruszony o granulacji 1—2 mm. Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Czas nagr. 3 godz. | 1 03   | 0,1637 | 2 25   | 0,3247 |        |
| 03 min.            | 08     | 0,1687 | 30     | 0,3352 |        |
| 0 00 temp. 800° C  | 13     | 0,1832 | 34     | 0,3457 |        |
| 07                 | 0,0035 | 18     | 0,1950 | 38     | 0,3510 |
| 14                 | 0,0195 | 22     | 0,2034 | 43     | 0,3598 |
| 19                 | 0,0321 | 28     | 0,2213 | 49     | 0,3731 |
| 26                 | 0,0580 | 33     | 0,2316 | 55     | 0,3773 |
| 31 temp. 900° C    | 39     | 0,2430 | 3 01   | 0,3999 |        |
| 31                 | 0 0398 | 45     | 0,2594 | 07     | 0,4128 |
| 36                 | 0,0870 | 51     | 0,2705 | 11     | 0,4261 |
| 41                 | 0,1069 | 57     | 0,2828 | 16     | 0,4391 |
| 46                 | 0,1187 | 2 14   | 0,3018 | 25     | 0,4666 |
| 51                 | 0,1419 | 20     | 0,3167 | 31     | 0,4800 |
| 58                 | 0,1571 |        |        |        |        |

Tablica LXII

Próba nr 57. Karbid K 29 spreparowany, kruszony o granulacji 1—2 mm. Azotowanie bez dodatków w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Czas nagr. 1 godz. | 0 48   | 0,4279 | 2 05   | 0,9343 |        |
| 14 min.            | 54     | 0,4717 | 10     | 0,9624 |        |
| 0*00 temp. 740° C  | 59     | 0,5115 | 15     | 0,9998 |        |
| 05                 | 0,0120 | 1 04   | 0 5404 | 20     | 1,0267 |
| 10                 | 0,0386 | 09     | 0,5718 | 25     | 1,0517 |
| 14                 | 0,0368 | 15     | 0,6127 | 32     | 1,0963 |
| 19                 | 0,1573 | 21     | 0,6630 | 37     | 1,1268 |
| 25 temp. 900° C    | 26     | 0,6823 | 42     | 1,1542 |        |
| 25                 | 0,2013 | 31     | 0,7233 | 47     | 1,1819 |
| 29                 | 0,2403 | 40     | 0,7856 | 52     | 1,2173 |
| 34                 | 0,2825 | 46     | 0,8378 | 57     | 1,2479 |
| 39                 | 0,3336 | 51     | 0,8844 | 3 02   | 1,2739 |
| 43-                | 0,3977 | 2 00   | 0,8981 | 05     | 1,2901 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica LXIII

Próba nr 58. Karbid K 29 spreparowany, kruszony o granulacji 1–2 mm. Azotowanie bez dodatku w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                     |        |      |        |      |        |
|---------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagrż. 1 godz. |        | 0 58 | 0,3286 | 2 05 | 0,8360 |
| 20 min.             |        | 1 02 | 0,3650 | 10   | 0,8744 |
| 0 00 temp. 700° C   |        | 07   | 0,3963 | 15   | 0,8942 |
| 05                  | 0,0068 | 12   | 0,4402 | 21   | 0,9255 |
| 10                  | 0,0131 | 17   | 0,4719 | 25   | 0,9894 |
| 16                  | 0,0302 | 22   | 0,5174 | 30   | 1,0159 |
| 20                  | 0,0396 | 27   | 0,5605 | 35   | 1,0512 |
| 26                  | 0,0725 | 32   | 0,5977 | 40   | 1,0761 |
| 31                  | 0,1085 | 38   | 0,6413 | 45   | 1,1193 |
| 36 temp. 900° C     |        | 43   | 0,6769 | 50   | 1,1398 |
| 36                  | 0,1552 | 48   | 0,7153 | 55   | 1,1699 |
| 40                  | 0,1861 | 55   | 0,7632 | 3 00 | 1,2043 |
| 48                  | 0,2443 | 2 00 | 0,7972 | 05   | 1,2337 |
| 53                  | 0,2882 |      |        |      |        |

Tablica LXIV

Próba nr 59. Karbid techniczny mielony z 2%-wym dodatkiem żeliwa białego. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                     |        |      |        |      |        |
|---------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagrż. 1 godz. |        | 1 23 | 1,7393 | 3 14 | 3,3283 |
| 03 min.             |        | 32   | 1,8662 | 20   | 3,4079 |
| 0 00 temp. 690° C   |        | 37   | 1,9412 | 26   | 3,5042 |
| 04                  | 0,0167 | 48   | 2,1085 | 32   | 3,5867 |
| 09                  | 0,0455 | 53   | 2,1822 | 38   | 3,6593 |
| 14                  | 0,0940 | 58   | 2,2602 | 45   | 3,7626 |
| 20                  | 0,1678 | 2 03 | 2,3380 | 51   | 3,8429 |
| 24                  | 0,2434 | 08   | 2,4084 | 56   | 3,9022 |
| 30                  | 0,4279 | 15   | 2,5262 | 4 01 | 3,9604 |
| 34                  | 0,5894 | 22   | 2,3786 | 06   | 4,0464 |
| 39 temp. 900° C     |        | 27   | 2,7186 | 14   | 4,0983 |
| 39                  | 0,8340 | 32   | 2,7839 | 20   | 4,1791 |
| 44                  | 0,9592 | 37   | 2,8640 | 25   | 4,2424 |
| 51                  | 1,1299 | 44   | 2,9673 | 32   | 4,2944 |
| 56                  | 1,2360 | 53   | 3,0613 | 39   | 4,3809 |
| 1 02                | 1,3554 | 58   | 3,1144 | 46   | 4,4616 |
| 07                  | 1,4540 | 3 03 | 3,1824 | 53   | 4,5475 |
| 13                  | 1,5895 | 08   | 3,2759 | 5 00 | 4,6226 |
| 18                  | 1,6528 |      |        |      |        |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica LXV

Próba nr 60. Karbid techniczny mielony z 3%-wym dodatkiem żeliwa białego. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |      |        |      |        |
|--------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 1 godz. |        | 1 24 | 1,8022 | 3 14 | 3,5445 |
| 10 min.            |        | 32   | 1,9353 | 19   | 3,6149 |
| 0 00 temp. 690° C  |        | 38   | 2,0445 | 24   | 3,6883 |
| 06                 | 0,0093 | 44   | 2,1526 | 29   | 3,7531 |
| 12                 | 0,0645 | 50   | 2,2554 | 34   | 3,8304 |
| 17                 | 0,1609 | 58   | 2,3763 | 41   | 3,9298 |
| 23                 | 0,3213 | 2 03 | 2,4705 | 48   | 4,0222 |
| 27                 | 0,4440 | 10   | 2,5344 | 54   | 4,0565 |
| 32                 | 0,6149 | 16   | 2,7024 | 59   | 4,1332 |
| 37                 | 0,7723 | 21   | 2,7879 | 4 05 | 4,2163 |
| 42                 | 0,9240 | 27   | 2,8884 | 26   | 4,4169 |
| 47 temp. 900° C    |        | 32   | 2,9668 | 31   | 4,4867 |
| 47                 | 1,0693 | 38   | 3,0511 | 36   | 4,5541 |
| 52                 | 1,1931 | 44   | 3,1220 | 41   | 4,5650 |
| 58                 | 1,3263 | 49   | 3,2399 | 46   | 4,5759 |
| 1 03               | 1,4296 | 54   | 3,2673 | 51   | 4,5854 |
| 08                 | 1,4633 | 59   | 3,3527 | 56   | 4,5937 |
| 14                 | 1,6301 | 3 04 | 3,4114 | 5 01 | 4,6055 |
| 19                 | 1,7472 | 09   | 3,4783 | 06   | 4,6130 |

Tablica LXVI

Próba nr 61. Karbid techniczny mielony z 3%-wym dodatkiem żeliwa białego. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |      |        |      |        |
|--------------------|--------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 1 godz. |        | 0 55 | 1,3904 | 2 10 | 2,5053 |
| 07 min.            |        | 1 00 | 1,4865 | 15   | 2,5813 |
| 0 00 temp. 720° C  |        | 07   | 1,5681 | 20   | 2,6467 |
| 03                 | 0,0218 | 11   | 1,6044 | 25   | 2,7213 |
| 10                 | 0,0816 | 15   | 1,7336 | 30   | 2,7831 |
| 16                 | 0,2262 | 20   | 1,7893 | 35   | 2,6838 |
| 20                 | 0,3767 | 25   | 1,8321 | 40   | 2,9204 |
| 25                 | 0,4923 | 30   | 1,9472 | 45   | 3,0011 |
| 30                 | 0,4923 | 36   | 2,0437 | 53   | 3,0738 |
| 30 temp. 900° C    |        | 40   | 2,1210 | 55   | 3,0944 |
| 30                 | 0,7840 | 47   | 2,2106 | 3 00 | 3,1598 |
| 35                 | 0,9496 | 50   | 2,2453 | 05   | 3,2171 |
| 40                 | 1,0691 | 56   | 2,3027 | 10   | 3,2716 |
| 45                 | 1,1845 | 2 00 | 2,3572 | 15   | 3,3149 |
| 50                 | 1,2604 | 05   | 2,4286 | 20   | 3,3727 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy LXVI

|      |        |      |        |      |        |
|------|--------|------|--------|------|--------|
| 3 26 | 3,4402 | 4 00 | 3,8121 | 4 34 | 4,1382 |
| 30   | 3,4859 | 08   | 3,8500 | 40   | 4,1952 |
| 35   | 3,5338 | 13   | 3,9028 | 46   | 4,2589 |
| 40   | 3,6034 | 18   | 3,9578 | 51   | 4,2931 |
| 45   | 3,6391 | 24   | 4,0591 | 56   | 4,3348 |
| 50   | 3,6837 | 29   | 4,0741 | 5 01 | 4,4036 |
| 55   | 3,7413 |      |        |      |        |

Tablica LXVII

Próba nr 62. Karbid techniczny mielony z 4%-wym dodatkiem żeliwa białego. Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |      |        |      |        |
|--------------------|------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 1 godz. | 1 28 | 1,8508 | 3 29 | 3,3809 |
| 02 min.            | 35   | 1,9537 | 33   | 3,4311 |
| 0 00 temp. 700° C  | 40   | 2,0160 | 38   | 3,4850 |
| 05                 | 45   | 2,0380 | 43   | 3,5413 |
| 10                 | 50   | 2,1665 | 48   | 3,5980 |
| 15                 | 56   | 2,2396 | 54   | 3,6703 |
| 20                 | 2 07 | 2,3731 | 59   | 3,7198 |
| 25                 | 12   | 2,4405 | 4 03 | 3,7713 |
| 30                 | 17   | 2,5162 | 08   | 3,8747 |
| 34 temp. 900° C    | 22   | 2,5859 | 13   | 3,8821 |
| 34                 | 29   | 2,6411 | 18   | 3,9388 |
| 38                 | 34   | 2,7425 | 23   | 3,9800 |
| 43                 | 39   | 2,8011 | 28   | 4,0302 |
| 48                 | 44   | 2,8555 | 33   | 4,0380 |
| 54                 | 52   | 2,9596 | 38   | 4,1424 |
| 58                 | 58   | 3,0233 | 43   | 4,2295 |
| 1 03               | 3 03 | 3,0330 | 48   | 4,2807 |
| 09                 | 08   | 3,1350 | 53   | 4,3225 |
| 13                 | 13   | 3,1885 | 58   | 4,3810 |
| 18                 | 18   | 3,2445 | 5 02 | 4,4447 |
| 23                 | 23   | 3,3010 |      |        |

Tablica LXVIII

Próba nr 64. Karbid K 30 spreparowany, kruszony o granulacji 1–2 mm. Azotowanie bez dodatku w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |                 |        |      |        |
|--------------------|-----------------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 1 godz. | 0 16            | 0,0247 | 0 37 | 0,1785 |
| 10 min.            | 20              | 0,0491 | 42   | 0,2141 |
| 0 00 temp. 690° C  | 27              | 0,0939 | 48   | 0,2339 |
| 03                 | 32 temp. 900° C |        | 51   | 0,2868 |
| 11                 | 32              | 0,1318 | 53   | 0,2984 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy LXVIII

|      |        |      |        |      |        |
|------|--------|------|--------|------|--------|
| 1 00 | 0,3386 | 1 45 | 0,6412 | 2 25 | 0,8852 |
| 05   | 0,3718 | 50   | 0,6741 | 30   | 0,9126 |
| 10   | 0,4062 | 55   | 0,7069 | 35   | 0,9362 |
| 15   | 0,4413 | 2 00 | 0,7390 | 40   | 0,9680 |
| 20   | 0,4786 | 05   | 0,7738 | 45   | 0,9896 |
| 25   | 0,5143 | 10   | 0,7974 | 50   | 1,0178 |
| 30   | 0,5500 | 15   | 0,8279 | 55   | 1,0522 |
| 35   | 0,5840 | 20   | 0,8585 | 3 00 | 1,0843 |
| 40   | 0,6045 |      |        |      |        |

Tablica LXIX

Próba nr 65. Karbid K 30 spreparowany o granulacji 1–2 mm. Azotowanie bez dodatku w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |        |        |      |        |
|--------------------|--------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 1 godz. | 0 55   | 0,3101 | 2 04 | 0,7078 |
| 06 min.            | 59     | 0,3357 | 09   | 0,7261 |
| 0 00 temp. 710° C  | 1 04   | 0,3721 | 14   | 0,7425 |
| 04                 | 0,0669 | 09     | 19   | 0,7789 |
| 10                 | 0,0186 | 14     | 24   | 0,7938 |
| 14                 | 0,0471 | 20     | 29   | 0,8197 |
| 19                 | 0,0692 | 24     | 34   | 0,8420 |
| 24                 | 0,0981 | 29     | 39   | 0,8626 |
| 29 temp. 900° C    | 34     | 0,5384 | 44   | 0,8809 |
| 29                 | 0,1349 | 39     | 49   | 0,9068 |
| 34                 | 0,1768 | 44     | 54   | 0,9356 |
| 40                 | 0,2085 | 49     | 59   | 0,9538 |
| 46                 | 0,2533 | 54     | 3 04 | 0,9794 |
| 50                 | 0,2744 | 59     |      |        |

Tablica LXX

Próba nr 66. Karbid K — 31 spreparowany, kruszony o granulacji 1–2 mm. Dodatek  $\text{CaCl}_2 = 1,66\%$ . Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |                 |        |      |        |
|--------------------|-----------------|--------|------|--------|
| Czas nagr. 1 godz. | 0 32            | 0,8057 | 1 13 | 1,9662 |
| 26 min.            | 37 temp. 900° C |        | 20   | 2,0530 |
| 0 00 temp. 680° C  | 37              | 1,0312 | 25   | 2,1228 |
| 01                 | 0,0035          | 42     | 29   | 2,1774 |
| 07                 | 0,0575          | 48     | 34   | 2,2381 |
| 14                 | 0,2074          | 53     | 40   | 2,3151 |
| 18                 | 0,2946          | 57     | 43   | 2,3553 |
| 22                 | 0,3929          | 1 03   | 47   | 2,4058 |
| 27                 | 0,5746          | 07     | 52   | 2,5204 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy LXX

|      |        |      |        |      |        |
|------|--------|------|--------|------|--------|
| 2 02 | 2,5794 | 2 27 | 2,8007 | 2 52 | 3,0252 |
| 07   | 2,6254 | 32   | 2,8617 | 57   | 3,0678 |
| 12   | 2,6801 | 37   | 2,8829 | 3 02 | 3,1131 |
| 17   | 2,7331 | 42   | 2,9352 |      |        |
| 22   | 2,7745 | 47   | 2,9765 |      |        |

Tablica LXXI

Próba nr 67. Karbid K 31 spreparowany, kruszony o granulacji 1–2 mm. Dodatek  $\text{CaCl}_2 = 1,72\%$ . Azotowanie w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                                |                                |      |        |
|--------------------------------|--------------------------------|------|--------|
| Czas nagr. 44 min.             | 0 36 temp. $900^\circ\text{C}$ | 1 25 | 2,2670 |
| 0 00 temp. $680^\circ\text{C}$ | 36                             | 31   | 2,3263 |
| 02                             | 0,0161                         | 41   | 2,4018 |
| 06                             | 0,0539                         | 53   | 2,4474 |
| 11                             | 0,1617                         | 58   | 2,4880 |
| 18                             | 0,3431                         | 1 05 | 2,5481 |
| 21                             | 0,4387                         | 10   | 2,5868 |
| 26                             | 0,6239                         | 15   | 2,6357 |
| 31                             | 0,8280                         | 20   | 2,6720 |

Tablica LXXII

Próba nr 68. Karbid nr 43 mielony, spreparowany z 2,01%-wym dodatkiem wtórnego  $\text{CaCl}_2$ , 57,58%  $\text{CaC}_2$ . Azotowanie w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ . Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                                |         |         |      |         |
|--------------------------------|---------|---------|------|---------|
| Czas nagr. 29 min.             | 0 28    | 16,3050 | 1 04 | 19,5730 |
| 0 00 temp. $685^\circ\text{C}$ | 29      | 16,4540 | 06   | 19,6780 |
| 02                             | 0,0564  | 30      | 09   | 19,7750 |
| 06                             | 1,4813  | 32      | 11   | 19,8550 |
| 10                             | 2,6385  | 34      | 13   | 19,9180 |
| 12 temp. $900^\circ\text{C}$   | 35      | 17,2310 | 15   | 19,9730 |
| 12                             | 7,4850  | 36      | 17   | 20,0280 |
| 15                             | 12,2740 | 37      | 19   | 20,0730 |
| 17                             | 14,3370 | 38      | 21   | 20,1200 |
| 18                             | 14,5690 | 40      | 26   | 20,2380 |
| 20                             | 15,0570 | 43      | 31   | 20,3230 |
| 21                             | 15,2090 | 45      | 36   | 20,4020 |
| 22                             | 15,4240 | 47      | 41   | 20,4700 |
| 23                             | 15,5840 | 52      | 46   | 20,5160 |
| 24                             | 15,7100 | 54      | 51   | 20,5200 |
| 25                             | 15,8870 | 56      | 57   | 20,5590 |
| 26                             | 16,0850 | 58      | 2 01 | 20,5710 |
| 27                             | 16,1515 | 1 01    |      |         |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica LXXIII

Próba nr 69. Karbid nr 43 mielony, spreparowany z wtopionym 2,01%-wym dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ , 57,58%  $\text{CaC}_2$ . Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |         |      |         |      |         |
|--------------------|---------|------|---------|------|---------|
| Czas nagr. 28 min. |         | 0 31 | 16,3180 | 1 05 | 19,3920 |
| 0 00 temp. 640° C  |         | 32   | 16,4620 | 06   | 19,4430 |
| 01,5               | 0,0026  | 33   | 16,6240 | 08   | 19,5370 |
| 03                 | 0,0183  | 35   | 16,8800 | 11   | 19,6780 |
| 04                 | 0,0349  | 37   | 17,1050 | 14   | 19,7680 |
| 05                 | 0,0347  | 38   | 17,2200 | 16   | 19,8350 |
| 08                 | 0,4416  | 39   | 17,3040 | 18   | 19,8990 |
| 10                 | 0,9683  | 40   | 17,4670 | 20   | 19,9540 |
| 11                 | 1,4814  | 41   | 17,5570 | 23   | 20,0390 |
| 16 temp. 900° C    |         | 42   | 17,6680 | 26   | 20,1330 |
| 16                 | 9,7768  | 43   | 17,7700 | 29   | 20,2100 |
| 18                 | 12,7450 | 45   | 17,9700 | 33   | 20,3300 |
| 19,5               | 14,0500 | 46   | 18,0720 | 39   | 20,4180 |
| 22                 | 14,8630 | 48   | 18,2130 | 43   | 20,5080 |
| 23                 | 15,1380 | 50   | 18,3910 | 48   | 20,5930 |
| 24                 | 15,3130 | 52   | 18,5610 | 53   | 20,6820 |
| 26                 | 15,6280 | 54   | 18,7320 | 58   | 20,7380 |
| 27                 | 15,7910 | 57   | 18,9400 | 2 03 | 20,8440 |
| 28                 | 15,8750 | 1 00 | 19,1110 | 08   | 20,8480 |
| 29                 | 16,0320 | 02   | 19,2300 | 13   | 20,9210 |
| 30                 | 16,1730 | 04   | 19,3500 | 16   | 20,9600 |

Tablica LXXIV

Próba nr 70. Karbid nr 37 spreparowany zawierający 80,80%  $\text{CaC}_2$  i 0,14% wtopionego  $\text{CaCl}_2$ . Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |         |      |         |      |         |
|--------------------|---------|------|---------|------|---------|
| Czas nagr. 44 min. |         | 0 20 | 15,4726 | 0 36 | 18,5456 |
| 0 00 temp. 730° C  |         | 21   | 16,3436 | 37   | 18,6426 |
| 01                 | 0,0023  | 23   | 17,1736 | 39   | 18,8036 |
| 02                 | 0,0252  | 24   | 17,3416 | 40   | 18,8816 |
| 04,5               | 0,1441  | 25   | 17,5036 | 41   | 18,9656 |
| 06                 | 0,2916  | 26   | 17,6386 | 42   | 19,0226 |
| 09                 | 0,9279  | 27   | 17,7416 | 45   | 19,2036 |
| 10 temp. 900° C    |         | 28   | 17,8456 | 47   | 19,3526 |
| 10.5               | 1,5269  | 29   | 17,9526 | 49   | 19,4886 |
| 12                 | 3,1501  | 30   | 18,0386 | 51   | 19,6586 |
| 14.5               | 6,8858  | 32   | 18,2416 | 53   | 19,7326 |
| 19                 | 14,2726 | 34   | 18,3816 | 55   | 19,8476 |



| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy LXXIV

|      |         |      |         |      |         |
|------|---------|------|---------|------|---------|
| 0 58 | 20,0056 | 1 25 | 21,5866 | 2 06 | 23,1106 |
| 1 00 | 20,1046 | 28   | 21,9646 | 11   | 23,3136 |
| 02   | 20,2236 | 31   | 21,8236 | 16   | 23,5076 |
| 04   | 20,3396 | 34   | 21,9256 | 21   | 23,7010 |
| 06   | 20,4426 | 38   | 22,0866 | 26   | 23,9306 |
| 09   | 20,6286 | 42   | 22,2476 | 36   | 24,2096 |
| 11   | 20,7786 | 46   | 22,3636 | 41   | 24,3826 |
| 13   | 20,8306 | 51   | 22,5736 | 46   | 24,5576 |
| 16   | 21,0336 | 55   | 22,7146 | 51   | 24,6256 |
| 19   | 21,2046 | 59   | 22,8836 | 58   | 24,9736 |
| 22   | 21,4426 | 2 03 | 23,0576 | 3 02 | 25,1176 |

Tablica LXXV

Próba nr 71. Karbid nr 37 mielony, spreparowany zawierający 80,80%  $\text{CaC}_2$  i 0,14% wtopionego  $\text{CaCl}_2$ . Azotowanie w temperaturze 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                    |      |         |      |         |
|--------------------|------|---------|------|---------|
| Czas nagr. 40 min. | 0 38 | 17,7431 | 1 18 | 20,8201 |
| 0 00 temp. 670° C  | 39   | 17,8791 | 21   | 20,8901 |
| 02 0,0046          | 40   | 17,9871 | 24   | 20,9301 |
| 03 0,0046          | 41   | 18,1301 | 27   | 21,1041 |
| 05 0,0309          | 43   | 18,2931 | 31   | 21,3941 |
| 07 0,0724          | 44   | 18,3861 | 34   | 21,4451 |
| 08 0,1014          | 45   | 18,4721 | 37   | 21,6551 |
| 10 0,2258          | 46   | 18,5491 | 43   | 21,8401 |
| 11 0,2323          | 47   | 18,6341 | 47   | 22,0681 |
| 15 0,5285          | 48   | 18,7651 | 54   | 22,2901 |
| 16 0,6505          | 49   | 18,8001 | 2 00 | 22,5301 |
| 17 0,7744          | 50   | 18,8851 | 09   | 22,9051 |
| 18 0,8681          | 52   | 19,0211 | 14   | 23,0491 |
| 19 0,9468          | 54   | 19,1801 | 18   | 23,1611 |
| 20 1,2632          | 55   | 19,2531 | 23   | 23,3540 |
| 21 1,4878          | 57   | 19,3961 | 28   | 23,5481 |
| 23 temp. 900° C    | 59   | 19,5711 | 33   | 23,6761 |
| 23.5 2,2371        | 1 01 | 19,6681 | 37   | 23,8071 |
| 26 4,5230          | 03   | 19,8031 | 41   | 23,9351 |
| 29 5,4677          | 05   | 19,9121 | 47   | 24,1371 |
| 30 10,9171         | 08   | 20,0861 | 52   | 24,2931 |
| 32 13,5881         | 10   | 20,2061 | 57   | 24,4081 |
| 34 15,7341         | 12   | 20,3151 | 3 02 | 24,5401 |
| 37 17,5221         | 15   | 20,5081 |      |         |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Tablica LXXVI

Próba nr 72. Karbid nr 38, mielony, spreparowany zawierający 83,41%  $\text{CaC}_2$  i 0,57%  $\text{CaCl}_2$  wtopionego. Azotowanie w temp. 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                     |      |         |      |         |
|---------------------|------|---------|------|---------|
| Czas nagrż. 44 min. | 0 42 | 21,9779 | 1 24 | 28,8159 |
| 0 00 temp. 650° C   | 43   | 21,9779 | 26   | 29,0349 |
| 02 0,0025           | 45   | 24,4849 | 29   | 29,2859 |
| 04 0,0247           | 47   | 22,9539 | 32   | 29,4839 |
| 05 0,0543           | 48   | 23,2059 | 35   | 29,6969 |
| 08 0,0963           | 50   | 23,6449 | 39   | 29,9589 |
| 10 0,1555           | 51   | 23,8519 | 44   | 30,2539 |
| 12 0,2442           | 52   | 24,0849 | 47   | 30,4219 |
| 14 0,3579           | 54   | 24,5089 | 52   | 30,6489 |
| 17 0,5556           | 56   | 24,9089 | 56   | 30,7669 |
| 19 0,8070           | 58   | 25,3079 | 2 01 | 30,9489 |
| 20 0,9971           | 59   | 25,4919 | 05   | 31,0939 |
| 22 1,4028           | 1 00 | 25,6839 | 09   | 31,2069 |
| 23 1,7499           | 02   | 26,0189 | 14   | 31,3059 |
| 24 2,2239           | 04   | 26,3499 | 19   | 31,4779 |
| 28 8,5131           | 05   | 26,4979 | 24   | 31,4979 |
| 30 12,8089          | 07   | 26,8099 | 29   | 31,6419 |
| 32 16,1479          | 09   | 27,1099 | 35   | 31,7399 |
| 34 18,3739          | 11   | 27,3569 | 40   | 31,8189 |
| 35 temp. 900° C     | 13   | 27,6479 | 44   | 31,8839 |
| 37 20,0269          | 16   | 28,0029 | 49   | 31,9519 |
| 39 20,8619          | 19   | 28,3089 | 53   | 32,0069 |
| 41 21,3599          | 22   | 28,6889 | 58   | 32,0819 |

Tablica LXXVII

Próba nr. 73. Karbid nr 38, mielony, spreparowany zawierający 83,41%  $\text{CaC}_2$  oraz 0,57% wtopionego  $\text{CaCl}_2$ . Azotowanie w temp. 900° C. Tablica obejmuje dane od momentu przyrostu na ciężarze.

|                     |      |         |                 |         |
|---------------------|------|---------|-----------------|---------|
| Czas nagrż. 50 min. | 0 22 | 0,6299  | 0 43            | 20,2150 |
| 0 00 temp. 630 °C   | 23   | 0,7346  | 45              | 20,7480 |
| 02 0,0082           | 24   | 0,8670  | 46 temp. 900° C |         |
| 04 0,0190           | 26   | 1,1946  | 46              | 20,9580 |
| 06 0,0395           | 27   | 1,3732  | 47              | 21,2400 |
| 08 0,0611           | 28   | 1,6150  | 48              | 21,4820 |
| 10 0,0755           | 29   | 1,8620  | 49              | 21,7440 |
| 12 0,1222           | 30   | 2,1810  | 51              | 22,2420 |
| 14 0,1792           | 31   | 2,6150  | 52              | 22,5040 |
| 16 0,2387           | 32   | 3,2120  | 53              | 22,7970 |
| 18 0,3373           | 39   | 17,3550 | 54              | 23,1300 |
| 21 0,5169           | 41   | 19,4190 | 55              | 23,2940 |

| Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu | Czas<br>w godz.<br>i min. | Przyrost<br>w g/100 g<br>badanego<br>karbidu |
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|

Ciąg dalszy tablicy LXXVII

|      |         |      |         |      |         |
|------|---------|------|---------|------|---------|
| 0 56 | 23,5630 | 1 15 | 27,4980 | 2 04 | 31,6060 |
| 57   | 23,7560 | 17   | 27,9090 | 08   | 31,6160 |
| 58   | 24,0190 | 18   | 28,0990 | 12   | 31,9240 |
| 59   | 24,2440 | 20   | 28,2580 | 15   | 32,0210 |
| 1 02 | 24,9520 | 21   | 28,3710 | 18   | 32,1240 |
| 03   | 25,1480 | 23   | 28,4690 | 21   | 32,2440 |
| 04   | 25,3580 | 25   | 28,8840 | 24   | 32,2520 |
| 05   | 25,5840 | 28   | 29,1870 | 32   | 32,4250 |
| 06   | 25,7640 | 30   | 29,4380 | 35   | 32,4840 |
| 07   | 25,9890 | 35   | 29,8980 | 39   | 32,5800 |
| 08   | 26,1640 | 37   | 30,0040 | 44   | 32,6420 |
| 09   | 26,3640 | 41   | 30,3220 | 51   | 32,7140 |
| 10   | 26,5440 | 44   | 30,5120 | 54   | 32,7800 |
| 11   | 27,0000 | 46   | 30,6560 | 59   | 32,8780 |
| 13   | 27,1080 | 56   | 31,3180 | 3 04 | 32,9340 |
| 14   | 27,2720 | 2 01 | 31,5020 |      |         |

## 5. WNIOSKI

1. Stwierdzono ujemny wpływ dodatku dolomitu na szybkość azotowania karbidu. Badania kinetyki tego procesu wskazywałyby na to, że dodatek ten nie powinien być stosowany przy produkcji azotniaku.

2. Ustalono, że żelazo czyste i białe żeliwo są inhibitorami reakcji azotowania, a działanie tych dodatków, jako niezależne od ich stężenia, można by przyrównać do działania inhibitorów w reakcjach wielofazowych.

3. W badaniach nad wpływem  $\text{CaF}_2$  wtopionego w karbid i mechanicznie z nim wymieszanego uzyskano potwierdzenie ustalonego przez Francka i Endlera faktu, że sposób wprowadzania tego dodatku jest obojętny.

Wyniki badań nad kinetyką azotowania karbidów gruboziarnistych świadczą o tym, że intensywność działania  $\text{CaF}_2$  jako dodatku przyspieszającego ten proces nie zależy od jego stężenia.

4. Badania nad wpływem dodatku  $\text{CaCl}_2$  pozwoliły na ustalenie następujących faktów:

a) dodatek  $\text{CaCl}_2$  działa znacznie intensywniej aniżeli dodatek  $\text{CaF}_2$ ;

b) działanie  $\text{CaCl}_2$  jest proporcjonalne do stężenia tego dodatku w przeciwieństwie do działania  $\text{CaF}_2$ ;

c) nie jest rzeczą obojętną, w jaki sposób wprowadza się dodatek  $\text{CaCl}_2$ ; przy wtopieniu w karbid uzyskuje się znacznie lepsze rezultaty aniżeli przy mechanicznym wymieszaniu;

d) stosowanie  $\text{CaCl}_2$  zamiast fluorytu prawdopodobnie pozwoliłoby znacznie obniżyć wysokie wymagania stawiane co do stopnia rozdrobnienia karbidu, a tym samym obniżyłoby koszty mielenia. Wskazują na to wyniki badań nad kinetyką azotowania gruboziarnistego karbidu opudrowanego chlorkiem wapniowym;

e) uzyskano bardzo wysoką wydajność azotowania (po 2 godz. aż 84,22%) wyjątkowo niskoprocentowego karbidu (57,58%  $\text{CaC}_2$ ) przy zastosowaniu 2,01% dodatku wtopionego  $\text{CaCl}_2$ . Wyniki tych badań otwierają bardzo zachęcającą perspektywę uzyskiwania wysokich wydajności azotowania karbidów niskoprocentowych, co przy dotychczasowym sposobie prowadzenia tego procesu zawsze nastroczało trudności nie do przewyciężenia;

f) zaproponowano wtapianie  $\text{CaCl}_2$  przez wsypywanie określonych porcji tego dodatku do pustych panwi przed napełnianiem ich ciekłym karbidem;

g) należałoby może podkreślić, że chlorek wapnia jest produktem odpadkowym przemysłu sodowego, a stosowany dotychczas fluoryt sprowadza się z zagranicy.

5. Uzyskane wyniki w zestawieniu z wynikami prac opublikowanych przez innych autorów pozwalają na sformułowanie następującego uogólnienia:

Dodatki przyspieszające (lub opóźniające) proces azotowania węgla wapniowego, takie jak  $\text{CaCN}_2$ ,  $\text{CaS}$  i  $\text{CaCl}_2$ , których działanie można przyrównać do działania katalizatorów w reakcjach jednofazowych, działają znacznie intensywniej wprowadzane na drodze stopienia ich z  $\text{CaC}_2$ . Natomiast w przypadku substancji takich, jak  $\text{CaF}_2$ , których działanie jako niezależne od stężenia da się porównać z działaniem katalizatorów w reakcjach wielofazowych; sposób ich wprowadzenia nie odgrywa roli. Zarówno przy stopieniu jak i mechanicznym wymieszaniu z węglem wapniowym uzyskuje się jednakowe rezultaty.

---

Pragnę podziękować Kierownikowi naszej Katedry Prof. W. Bobrownickiemu za okazywane zainteresowanie tą pracą oraz za udzielanie mi rad i wskazówek w ciągu jej wykonywania.

#### LITERATURA

- [1] W. Bobrownicki — *Technologia związków azotowych*, rozdział poświęcony produkcji azotniaku (w przygotowaniu do druku).
- [2] G. Petersen, H. H. Franck — *Z. f. anorg. Chem.* **237** (1938), 1.
- [3] Takeo Aono — *Chem. Zbl.* II, 2, (1941) 3026;  
*Bull. Chem. Soc. Japan* **16**, No 4, (1941). 106.

- [4] H. H. Franck, W. Kendler — Zt. f. Elektrochem. **45** (1939) 541.  
[5] H. H. Franck, H. Heimann — Zt. f. Elektrochem. **33** (1927) 469.  
[6] A. Cochet — Zt. f. anorg. Chem. **44** (1931) 367.  
[7] F. E. Polseniusz — Chem. Zeit. **77** (1907) 958.  
[8] G. Bredig — Zt. f. Elektrochem. **13** (1907) 69.  
[9] G. Bredig — Zt. f. Elektrochem. **13** (1907) 605.  
[10] F. Foerster, H. Jacoby — Zt. f. Elektrochem. **13** (1907) 101.  
[11] H. H. Franke, F. Hochwald, G. Hoffman — Zt. f. physik. Chem. Bodenstein Festl. (1931) 895.  
[12] H. H. Franck, H. Endler — Zt. f. physik. Chem. Abt. A. **184** (1939) 127.  
[13] L. A. Кузнецов — *Производство карбида кальция* G. N. — T. I. Ch. L. Moskwa-Leningrad (1950) 276.

*Katedra Technologii Nieorganicznej*

*Wpłynęło 31. XII. 1954*

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ АЗОТИРОВАНИЯ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ

В исследованиях влияния различных примесей на реакцию азотирования карбида кальция применен термогравиметрический метод с использованием электромагнитных весов.

Исследования показали:

- а) вредное влияние примеси доломита,
- б) вредное действие железа, независимо от его количества, смешанного с карбидом,
- в) получено подтверждение известного факта, что способ введения к карбиду фтористого кальция в качестве примеси не влияет на течение процесса азотирования,
- г) установлено, что благоприятное влияние хлористого кальция растёт с увеличением его концентрации в карбиде,
- д) а также, что способ его введения к карбиду, в качестве примеси, имеет решающее значение.

Результаты этих исследований в сопоставлении с уже известными фактами позволяют выдвинуть предположение, что хлористый кальций вместе с цианамидом кальция, катализирующим процесс азотирования, и вместе с сернокислым кальцием, действующим в этом случае как ингибитор, создают группу веществ, которые в рассматриваемом процессе действуют как гомогенные катализаторы. Вещества, принадлежащие к этой группе, действуют более интенсивно, если они являются втопленными в карбид, а не только смешанными с ним механически.

#### UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN EINFLUSS VON VERSCHIEDENER ZUSÄTZE AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER AZOTIERUNG DES CALCIUMCARBIDS

Es wurden Untersuchungen über den Einfluss von verschiedenen Zusätzen auf die Azotierungsgeschwindigkeit des Calciumcarbids thermogravimetrisch mit Hilfe einer elektromagnetisch gesteuerten Waage durchgeführt. Folgendes wurde festgestellt:

- 1) die Zugabe von Dolomit wirkt sich schädlich aus,
- 2) die schädliche Wirkung des Eisens ist von der Menge dieses Zusatzes unabhängig,
- 3) die schon früher festgestellte Tatsache, dass die Wirksamkeit von Calciumfluorid von der Art wie es dem Calciumcarbid zugemischt wurde, ohne Bedeutung auf den Verlauf der Azotierung ist, wurde nochmals bestätigt,
- 4) die Wirksamkeit vom Calciumchlorid wächst mit seiner Konzentration im Gemisch mit Calciumcarbid,
- 5) die Art in welcher das Calciumchlorid mit dem Calciumcarbid zusammengebracht wurde ist von grundsätzlicher Bedeutung.

Diese Ergebnisse rechtfertigen die Behauptung, dass die reaktionsbeschleunigenden Stoffe beim Azotierungsprozess des Calciumcarbids ( $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCN}_2$ ) einerseits und das reaktionshemmende  $\text{CaS}_2$  andererseits, bei der Azotierung des Calciumcarbids nach Art von homogenen Katalysatoren wirken. Die Wirkung dieser Verbindungen ist intensiver, wenn sie in die Masse des Calciumcarbids eingeschmolzen sind, als wenn sie nur mechanisch zugemischt wurden.

---

T A B E L A   Z B I O R C Z A

| Lp. | Nr nr prób.   | Nr nr tabel    | Rodzaj ewn. nr karbidu        | Ilość i sposób wprowadzenia dodatku | Ilość CaC <sub>2</sub> w % | Temp. zainiejo-<br>wania<br>azotowa<br>nia<br>w °C | Czas dogrze-<br>wania do<br>900° C<br>w min | po osiągnięciu temp. 900° C |        |                          | po upływie 1 godziny       |        |                     | po upływie 2 godzin        |        |                     | po upływie 3 godzin        |        |                     |
|-----|---------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|--------|--------------------------|----------------------------|--------|---------------------|----------------------------|--------|---------------------|----------------------------|--------|---------------------|
|     |               |                |                               |                                     |                            |                                                    |                                             | Ilość g N na 100 g karbidu  | % N    | Wydajność $\beta_{9000}$ | Ilość g N na 100 g karbidu | % N    | Wydajność $\beta_1$ | Ilość g N na 100 g karbidu | % N    | Wydajność $\beta_2$ | Ilość g N na 100 g karbidu | % N    | Wydajność $\beta_3$ |
| 1   | 9, 10, 11, 12 | 17, 18, 19, 20 | Techniczny mielony            | bez                                 | 67,2                       | 654                                                | 51                                          | 1,456                       | 1,435  | 4,905                    | 1,6947                     | 1,666  | 5,767               | 3,3295                     | 3,220  | 11,320              | 4,471                      | 4,279  | 15,210              |
| 2   | 15, 16        | 22, 23         | „                             | 2% domieszanego CaF <sub>2</sub>    | „                          | 662                                                | 32                                          | 2,667                       | 2,597  | 9,076                    | 7,0666                     | 6,599  | 24,048              | 10,568                     | 9,688  | 36,514              | 12,246                     | 10,907 | 41,670              |
| 3   | 35, 39        | 40, 44         | Spreparowany mielony (nr. 1)  | bez                                 | 81,1                       | 647                                                | 42                                          | 1,884                       | 1,849  | 5,313                    | 2,399                      | 2,342  | 6,765               | 3,881                      | 3,735  | 10,942              | 4,930                      | 4,698  | 13,903              |
| 4   | 45, 46        | 50, 51         | „                             | 2% domieszanego CaF <sub>2</sub>    | „                          | 697                                                | 24                                          | 3,097                       | 3,004  | 8,733                    | 9,791                      | 8,918  | 27,611              | 14,821                     | 12,907 | 41,792              | 17,719                     | 15,042 | 49,931              |
| 5   | 36, 41        | 41, 46         | Spreparowany mielony (nr 2)   | bez                                 | 65,4                       | 670                                                | 36                                          | 1,851                       | 1,817  | 6,473                    | 3,109                      | 3,015  | 10,872              | 5,703                      | 5,395  | 19,530              | 7,508                      | 6,983  | 26,255              |
| 6   | 47, 48        | 52, 53         | „                             | 2% domieszanego CaF <sub>2</sub>    | „                          | 705                                                | 28                                          | 6,351                       | 5,971  | 22,20                    | 12,515                     | 11,119 | 43,748              | 16,347                     | 14,046 | 57,145              | 18,125                     | 15,339 | 63,360              |
| 7   | 37, 44        | 42, 49         | Spreparowany mielony (nr. 3)  | 2% wtopionego CaF <sub>2</sub>      | 68,3                       | 660                                                | 34                                          | 3,380                       | 3,269  | 11,318                   | 13,634                     | 11,993 | 45,640              | 18,003                     | 15,256 | 60,280              | 20,301                     | 16,874 | 67,988              |
| 8   | 42, 43        | 47, 48         | Spreparowany mielony (nr. 4)  | 2% wtopionego CaF <sub>2</sub>      | 71,5                       | 655                                                | 37                                          | 3,060                       | 2,969  | 7,775                    | 10,339                     | 9,366  | 33,054              | 16,104                     | 13,867 | 51,497              | 18,820                     | 15,839 | 60,197              |
| 9   | 55, 56        | 60, 61         | Sprep. kruszony 1—2 mm (K 31) | bez                                 | 83,7                       | 815                                                | 27                                          | 0,0632                      | 0,063  | 0,172                    | 0,1610                     | 0,160  | 0,439               | 0,2931                     | 0,292  | 0,800               | 0,4199                     | 0,417  | 1,146               |
| 10  | 57, 58        | 62, 63         | Sprep. kruszony 1—2 mm (K 29) | 0,5% wtopionego CaF <sub>2</sub>    | 77,8                       | 720                                                | 30                                          | 0,1782                      | 0,177  | 0,416                    | 0,4320                     | 0,430  | 1,269               | 0,8476                     | 0,840  | 2,490               | 1,2339                     | 1,218  | 3,626               |
| 11  | 49, 50        | 54, 55         | Sprep. kruszony 1—2 mm (K 28) | 1% wtopionego CaF <sub>2</sub>      | 63,8                       | 780                                                | 7                                           | 0,1228                      | 0,122  | 0,440                    | 1,2835                     | 1,267  | 4,601               | —                          | —      | —                   | —                          | —      | —                   |
| 12  | 64, 65        | 68, 69         | Sprep. kruszony 1—2 mm (K 30) | 2% wtopionego CaF <sub>2</sub>      | 81,7                       | 700                                                | 30                                          | 0,1333                      | 0,133  | 0,373                    | 0,3407                     | 0,339  | 0,953               | 0,7106                     | 0,705  | 1,989               | 1,0216                     | 1,011  | 2,859               |
| 13  | 52            | 57             | Sprep. kruszony 1—2 mm (K 27) | 5% wtopionego CaF <sub>2</sub>      | 71,5                       | 740                                                | 18                                          | 0,1925                      | 0,192  | 0,615                    | 0,6874                     | 0,682  | 2,198               | 1,1610                     | 1,147  | 3,713               | —                          | —      | —                   |
| 14  | 17, 21, 24    | 24, 26, 29     | Techniczny mielony            | 2% domieszanego CaCl <sub>2</sub>   | 67,2                       | 655                                                | 44                                          | 8,759                       | 8,051  | 29,798                   | 10,505                     | 9,504  | 35,743              | 14,437                     | 12,611 | 49,113              | 17,061                     | 14,574 | 58,060              |
| 15  | 22, 25        | 27, 30         | „                             | 4% domieszanego CaCl <sub>2</sub>   | „                          | 644                                                | 35                                          | 16,454                      | 14,124 | 55,987                   | 20,068                     | 16,710 | 68,280              | 23,285                     | 19,330 | 81,550              | 24,023                     | 19,366 | 81,740              |
| 16  | 66, 67        | 70, 71         | Sprep. kruszony 1—2 mm (K 31) | Opudrowany 1,69% CaCl <sub>2</sub>  | 83,7                       | 680                                                | 36                                          | 1,0212                      | 1,010  | 2,790                    | 1,7113                     | 1,682  | 4,675               | 2,5935                     | 2,528  | 7,086               | 3,0950                     | 3,002  | 8,456               |
| 17  | 70, 71        | 74, 75         | Sprep. mielony (nr. 37)       | 0,14% wtopionego CaCl <sub>2</sub>  | 80,8                       | 700                                                | 16                                          | 1,882                       | 1,847  | 5,327                    | 19,862                     | 16,570 | 56,216              | 22,728                     | 18,502 | 64,260              | 24,766                     | 19,849 | 70,096              |
| 18  | 72, 73        | 76, 77         | Sprep. mielony (nr. 38)       | 0,57% wtopionego CaCl <sub>2</sub>  | 83,41                      | 640                                                | 40                                          | 20,492                      | 17,006 | 56,185                   | 25,091                     | 20,058 | 68,796              | 31,189                     | 23,772 | 85,510              | 32,500                     | 24,527 | 89,110              |
| 19  | 68, 69        | 72, 73         | Sprep. mielony (nr. 43)       | 2,01% wtopionego CaCl <sub>2</sub>  | 57,58                      | 662                                                | 14                                          | 8,631                       | 7,945  | 35,079                   | 19,264                     | 16,148 | 78,274              | 20,674                     | 17,130 | 84,020              | —                          | —      | —                   |
| 20  | 28, 29, 30    | 33, 34, 35     | Techniczny mielony            | 2% dolomitu                         | 67,2                       | 730                                                | 31                                          | 0,9305                      | 0,922  | 3,166                    | 1,521                      | 1,498  | 5,176               | 2,403                      | 2,346  | 8,178               | 3,296                      | 3,190  | 11,217              |
| 21  | 31, 32        | 36, 37         | „                             | MgO w ilości odpow. 2% dolomitu     | „                          | 692                                                | 33                                          | 0,9361                      | 0,927  | 3,184                    | 1,739                      | 1,708  | 5,915               | 2,828                      | 2,748  | 9,619               | 3,720                      | 3,586  | 12,660              |
| 22  | 33, 34        | 38, 39         | „                             | CaO w ilości odpow. 2% dolomitu     | „                          | 707                                                | 16                                          | 0,8410                      | 0,834  | 2,862                    | 1,879                      | 1,844  | 6,394               | 3,194                      | 3,095  | 10,870              | 4,212                      | 4,041  | 14,332              |
| 23  | 53            | 58             | „                             | 0,5% ferrum reductum                | „                          | 770                                                | 15                                          | 0,6167                      | 0,612  | 2,097                    | 1,7320                     | 1,702  | 5,894               | 2,5921                     | 2,526  | 8,821               | 3,3387                     | 3,229  | 11,356              |
| 24  | 54            | 59             | „                             | 1,0% ferrum reductum                | „                          | 690                                                | 36                                          | 0,7944                      | 0,788  | 2,703                    | 1,2319                     | 1,216  | 4,191               | 2,2421                     | 2,192  | 7,630               | 3,0498                     | 2,959  | 10,379              |
| 25  | 59            | 64             | „                             | 2% żeliwa białego                   | „                          | 690                                                | 39                                          | 0,8340                      | 0,827  | 2,837                    | 1,3156                     | 1,297  | 4,475               | 2,2913                     | 2,189  | 7,616               | 3,1416                     | 3,045  | 10,691              |
| 26  | 60, 61        | 65, 66         | „                             | 3% żeliwa białego                   | „                          | 705                                                | 38                                          | 0,9266                      | 0,917  | 3,152                    | 1,4270                     | 1,406  | 4,854               | 2,3856                     | 2,329  | 8,118               | 3,2621                     | 3,158  | 11,101              |
| 27  | 62            | 67             | „                             | 4% żeliwa białego                   | „                          | 700                                                | 34                                          | 0,7940                      | 0,787  | 2,702                    | 1,3939                     | 1,374  | 4,743               | 2,2881                     | 2,236  | 7,786               | 3,0512                     | 2,960  | 10,383              |