



Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Jaki jest „idealny” proszek? do czego ma być przydatny?

- kontrolowany skład chemiczny i fazowy; czy musi być idealnie czysty?
- niewielkie rozmiary ziaren; jak małe?
- wąski rozkład wielkości ziaren; jak wąski? jedno- czy dwumodalny?
- słabe agregaty i aglomeraty; jakie agregaty są szkodliwe?
- dobra „formowalność”; jakie mają być kształty ziaren i stan powierzchni?

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Na ile ważna jest morfologia proszku?

„Key to achieve high strength - innovative processing strategies to eliminate flaws of different scales in fine grained ceramics.”

F.F. Lange, Powder processing science and technology for increased reliability, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 3-15

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Surowce jako źródła proszków jednofazowych:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – boksyty;  
SiO<sub>2</sub> – kwarc;  
CaO – wapnienie;  
MgO – magnezyty;  
ZrO<sub>2</sub> – piaski monocytove;  
CaSiO<sub>3</sub> – wollastonit;

Czy można tego typu proszki stosować bezpośrednio?

Jak otrzymać proszki innych substancji?

- Bepośrednia reakcja między substratami stałymi (*solid state reaction*);
- Rozkład termiczny specyficznych prekursorów;
- Specyficzne reakcje chemiczne (*chemia mokra, soft chemistry*);

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – metoda „klasyczna”

mieszanie substratów proszkowych  
tlenki, wodorotlenki, węglany ...

synteza  
temperatura, czas

przygotowanie proszku  
kruszenie, mielenie, granulowanie

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – metoda „klasyczna”

Termodynamika:  $\Delta G < 0$

Oczywiście, że tak ... ale czy to wystarczy?

Od czego zależy  $E_a$ ?  
Czy to czynnik termodynamiczny?

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – metoda „klasyczna”

Termodynamika:  $\Delta G < 0$

a praktyka?

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – metoda „klasyczna”

Kinetyka:

O kinetyce decyduje mechanizm:

... w przypadku reakcji ciało stałe/ciało stałe:

- I. Zarodkowanie na granicy faz ;
- II. Tworzenie się produktu reakcji;
- III. Dyfuzja składników przez produkt.

Który z procesów kontroluje reakcję (jest najwolniejszy)?

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – metoda „klasyczna”

Jak opisać kinetykę?

- szybkość reakcji  $v = \frac{dc}{dt}$
- stała szybkości reakcji  $v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_C^\gamma \dots$
- rząd reakcji  $n = \alpha + \beta + \gamma + \dots$
- stopień reakcji  $\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$

dla reakcji w ciele stałym  $\frac{da}{dt} = k \cdot f(t)$  stanowi podstawę modelu reakcji

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – metoda „klasyczna”

Model	Differential Form <sup>a</sup> $f(x) = \frac{dx}{dt}$	Integral Form <sup>b</sup> $g(x) = kt$
Nucleation models		
Power law (P2)	$2 \cdot x^{1/2}$	$x^{1/2}$
Power law (P3)	$3 \cdot x^{2/3}$	$x^{1/3}$
Power law (P4)	$4 \cdot x^{3/4}$	$x^{1/4}$
Avrami-Erofe'ev (A2)	$2(1-x)(-ln(1-x))^{1/2}$	$[-ln(1-x)]^{1/2}$
Avrami-Erofe'ev (A3)	$3(1-x)(-ln(1-x))^{2/3}$	$[-ln(1-x)]^{2/3}$
Avrami-Erofe'ev (A4)	$4(1-x)(-ln(1-x))^{3/4}$	$[-ln(1-x)]^{3/4}$
Prout-Tompkins (B1)	$x(1-x)$	$ln(x/(1-x))$
Geometrical Contraction models		
Contracting area (R2)	$2(1-x)^{1/2}$	$[1-(1-x)^{1/2}]^2$
Contracting volume (R3)	$3(1-x)^{2/3}$	$[1-(1-x)^{1/3}]^3$
Diffusion models		
1-D diffusion (D1)	$1/2x$	$x^2$
2-D diffusion (D2)	$[-ln(1-x)]^{-1}$	$[(1-x)ln(1-x)]^{-1} + x$
3-D diffusion-Jander eqn. (D3)	$3(1-x)^{2/3}[-ln(1-x)]^{1/3}$	$[1-(1-x)^{1/3}]^3$
Ginstling-Bronstein (D4)	$(3/2)(1-x)^{-1/3} - 1$	$1 - (2/3)(1-x)^{2/3}$
Reaction-order models		
Zero-order (F0/R1)	1	$x$
First-order (F1)	$(1-x)$	$-ln(1-x)$
Second-order (F2)	$(1-x)^2$	$(1-x)^{-1} - 1$
Third-order (F3)	$(1-x)^3$	$0.5(1-x)^{-2} - 1$

Materiały Ceramiczne – Wykład 3 – Proszki

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – metoda „klasyczna”

Czy dopasowanie danych do modelu coś daje?

Materiały Ceramiczne – Wykład 3 – Proszki

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – metoda „klasyczna”

Np.

Synteza spinelu magnezowo-glinowego

- produkt reakcji oddziela reagenty;
- kinetyka narastania warstwy dobrze opisuje model paraboliczny czyli reakcję limituje dyfuzja składników przez produkt;
- kinetyka reakcji zależy od odmiany tlenku glinu biorącego udział w reakcji (dlaczego?);
- kinetyka reakcji zależy od wielkości ziarna (dlaczego?);

Materiały Ceramiczne – Wykład 3 – Proszki

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – metoda „klasyczna”

Od czego zależy kinetyka reakcji w ciele stałym (jak przygotować reagenty)?

- od chemizmu układu – inne produkty reakcji, produkty pośrednie, przejściowe pojawienie się fazy ciekłej;
- od struktur krystalicznych – podobieństwa strukturalne, częściowa wzajemna rozpuszczalność;
- od morfologii – jak najmniejsze ziarna, wysokie rozwinięcie powierzchni właściwej, wysoki stopień homogenizacji, wysoki stopień upakowania, użycie odpowiedniego procesu rozdrabniania i mieszania;

**Zalety**

- prostota metody;
- łatwo dostępne surowce;
- duża wydajność;

**Wady**

- konieczność prowadzenia reakcji w wysokiej temperaturze;
- duże i mocne agregaty;
- konieczność dalszej ewaluacji;
- brak kontroli morfologii;
- energochłonność;

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym

**Prekursory**

- mieszanina proszków;
- produkty współstrącania;
- związki metaloorganiczne;

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – bezpośrednia synteza

**Prekursory**

- mieszanina proszków;
- produkty współstrącania;
- związki metaloorganiczne;

jak prowadzić proces?  
które parametry są istotne?

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – rozkład prekursorów

**Prekursory**

- mieszanina proszków;
- produkty współstrącania;
- związki metaloorganiczne;

Me1, Me2, Me3 ...  
wodny roztwór azotanów, chlorków ...

żel Zr-Y-O-OH

↓

czynnik strącający  
amoniak, węglan amonu ...

↓

osad amorficzny lub krystaliczny

co można współstrącać?  
czym można współstrącać?  
co zrobić z osadem?

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – rozkład prekursorów

**Prekursory**

- mieszanina proszków;
- produkty współstrącania;
- związki metaloorganiczne;

$Me1 + Me2 + C_xH_yO_z \rightarrow ???$   
np.  $Y + Al + EDTA \rightarrow YAlO_3$

In EDTA, a metal ion, two oxygen atoms and two nitrogen atoms always comprise a square.

Metal ion

kiedy stosowanie tej metody ma sens?

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – rozkład prekursorów

**Prekursory**

- mieszanina proszków;
- produkty współstrącania;
- związki metaloorganiczne;

**Metoda Pecchiniego**

azotany kationów +

odparowanie do postaci kserozelu (żywica)

↓

rozkład termiczny

↓

np.  $Y_3Al_5O_{12}$

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – karbotermiczna redukcja ...

reakcja „normalna”  
 $AO + X \rightarrow AX + O$

reakcja karbotermiczna  
 $AO + C + X \rightarrow AX + \uparrow CO$

Po co wprowadza się węgiel?

I.  $2Al_2O_3 + 2N_2 \rightarrow 4AlN + 3O_2$       II.  $2Al_2O_3 + 2N_2 + 6C \rightarrow 4AlN + 6CO$

Entalpie swobodne obydwu reakcji:

$$\Delta G_I = 4 \cdot \Delta G_{AlN} + 3 \cdot \Delta G_{O_2} - 2 \cdot \Delta G_{Al_2O_3} - 2 \cdot \Delta G_{N_2} = const. + 3 \cdot \Delta G_{O_2}$$

$$\Delta G_{II} = 4 \cdot \Delta G_{AlN} + 6 \cdot \Delta G_{CO} - 2 \cdot \Delta G_{Al_2O_3} - 2 \cdot \Delta G_{N_2} - 6 \cdot \Delta G_C = const. + 6 \cdot \Delta G_{CO} - 6 \cdot \Delta G_C$$

czyli  $\Delta G_I - \Delta G_{II} = \Delta G_{CO} - \frac{1}{2} \Delta G_{O_2} - \Delta G_C$

czyli, reakcja II zachodzi łatwiej o wartości entalpii swobodnej tworzenia CO = -110,5 kJ/mol w 298K.

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – karbotermiczna redukcja ...

Co można otrzymać?

$ZrO_2 + B + 2C \rightarrow ZrB + 2CO$   
 $3SiO_2 + 2N_2 + 6C \rightarrow Si_3N_4 + 6CO$   
 $2TiO_2 + N_2 + 4C \rightarrow 2TiN + 4CO$   
 $2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$

CNT + TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – spalanie - SHS

SHS – samopodtrzymująca się reakcja wysokotemperaturowa;

Co się dzieje gdy:

- szybkość wydzielania ciepła < szybkość odprowadzania ciepła
- szybkość wydzielania ciepła = szybkość odprowadzania ciepła
- szybkość wydzielania ciepła > szybkość odprowadzania ciepła

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – spalanie - SHS

- lata 60-te XX w. - Instytut Makrokinetyki Rosyjskiej Akademii Nauk, Czernogolówka, Merzhanow, Borovinskaya, Szkiro (1967);
- lata 70-te, rozwój teoretyczny i praktyczny, ZSRR;
- lata 80-te, pierwsze prace w USA Army Research Center oraz Lawrence Livermore National Laboratory; (Crider J.F., Self-propagating high-temperature synthesis: a Soviet method for producing ceramic materials, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **3** (1982) 519-528)
- lata 90-te, teoria i praktyka głównie dobrze spiekalne proszki - Hlavacek, Puszynski, Munir, Koizumi, Miyamoto, Pampuch;
- polski „ślad” - SiC (Pampuch, Stobierski), Si-C-N (Lis, Kata), pierwsza synteza Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (Pampuch, Lis, Stobierski), pierwsza synteza γ-alonu (Zientara, Bućko, Lis), nanolaminaty (Lis, Chlubny).

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – spalanie - SHS

Rok	rodzaj mieszaniny reakcyjnej	uzyskane produkty
1967	proszek metaliczny + proszek niemetaliczny → proszek metaliczny + azot →	borki, węgliki, krzemki azotki
1972	proszek metaliczny + proszek metaliczny → organiczne monomery →	związki międzymetaliczne polimery
1975	proszek metaliczny + wodor →	wodoroki
1976	układy wieloskładnikowe →	materiały kompozytowe o kontrolowanym składzie
1977	proszek metalu + siarka, selen lub fosfor →	fosforoki, selenki, siarczki
1979	mieszanka prostych tlenków →	tlenki złożone
1980	układy aluminotermiczne →	związki ogniotrwałe + MgO
1983	proszki metalu + azydki →	azotki
1988	proszek metalu + tlenek + nadtlenki + tlen →	tlenki złożone
1990	mieszanka związków organicznych →	związki organiczne

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

#### Reakcja w ciele stałym – spalanie - SHS

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie - SHS

**SYNTEZA PROSZKU METODĄ SHS**

azot  
3 MPa lub  
przepływ

$T > 2000^{\circ}\text{C}$

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie - SHS

Co można syntezować metodą SHS

- tlenki
- węgliki
- azotki
- tlenoazotki
- związki międzymetaliczne
- nanolaminaty
- tlenki podwójne
- ...

$$4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$$

$$3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$$

$$2\text{Al} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$$

$$\text{Al} + 3\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al}$$

$$3\text{Ti} + \text{Si} + 2\text{C} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2$$

$$4\text{Al} + \text{CaO} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CaAl}_4\text{O}_7$$

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie - SHS

**Zalety**

- Wysoki stopień przereagowania produktów bliski jedności.
- Wysoka czystość chemiczna produktów.
- Możliwość otrzymywania złożonych związków chemicznych.
- Możliwość syntezy produktu z dodatkami aktywującymi dalszy proces spiekania.
- Możliwość jednoczesnej syntezy i spiekania produktu.
- Niskie nakłady energii potrzebne do realizacji procesu, prosta aparatura.

**Wady**

- Konieczność stosowania substratów o wysokiej czystości.
- Konieczność stosowania głównie substratów metalicznych o wysokiej dyspersji.
- Trudności w kontrolowaniu procesu.

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie - *spray pyrolysis*

Zasada metody:

filtr elektrostatyczny    piec    mgła    gaz nośny i/lub reakcyjny

roztwór kationów    2,6 MHz

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie - *spray pyrolysis*

Procesy fizyczne i reakcje chemiczne zachodzące w trakcie syntezy

parowanie    ciepło

dyfuzja

PAROWANIE ROZPUSZCZALNIKA    WYTRĄCANIE FAZY STAŁEJ    SUSZENIE    ROZKŁAD    AGREGACJA

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie - *spray pyrolysis*

wysoka rozpuszczalność

pojedyncza kropla

odparowanie rozpuszczalnika    rozkład termiczny

niska rozpuszczalność

pojedyncze cząstki    słabe agregaty    mocne agregaty

**Od czego zależy morfologia proszku?**

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie – *spray pyrolysis*

$Ba(NO_3)_2 + ZrO(NO_3)_2 = ???$

0.1 M      0.01 M      0.001 M

1200°C  
1000°C  
800°C

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie – *spray pyrolysis*

wielkość krystalitów  $BaZrO_3$       wielkość cząstek  $BaZrO_3$

Czy tylko temperatura i stężenie mają wpływ na morfologię proszku?

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie – *spray pyrolysis*

$Fe(NO_3)_3 + NaCl$

Fe:Na = 1:3      Spray pyrolysis      Fe:Na = 1:5

●  $Fe_2O_3$   
○ NaCl

wash

[Fe] = 0,15 M      [Fe] = 1,00 M

a  $\alpha-Fe_2O_3$       b  $\alpha-Fe_2O_3$       c  $\alpha-Fe_2O_3 + NaCl$       d  $\alpha-Fe_2O_3 + Fe_2O_3 \cdot 1/2H_2O$

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie – *spray pyrolysis*

(a) szkło      (b) sfery  $SiO_2$       (c) mezoporowaty  $SiO_2$       (d) nanometryczny  $TiO_2$

(e) nanometryczny Ni      (f) kompozyt CNT- $TiO_2$       (g)  $Li(Ni,Co)O_2$  z warstwą  $ZrO_2$       (h) porowata warstwa  $TiO_2$

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie – *spray pyrolysis*

Czy tylko proszki?

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie – *flame pyrolysis*

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie – *flame pyrolysis*

O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Liquid O<sub>2</sub>

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie – *flame pyrolysis*

Jak kontrolować proces?  
SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie – *flame pyrolysis*

Połączenie różnych technik

Ti (and Al) precursors → Evaporation → Vapor flame synthesis → TiO<sub>2</sub> powder

TiO<sub>2</sub> powder → Suspending → TiO<sub>2</sub> suspension

TiO<sub>2</sub> suspension → Grinding → SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> suspension

SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> suspension → Filtration, Drying → SiO<sub>2</sub>-coated TiO<sub>2</sub>

Si precursor → Evaporation → SiO<sub>2</sub> aerosol

SiO<sub>2</sub> aerosol → Mixing with TiO<sub>2</sub> aerosol → SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> suspension

SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> suspension → Impregnation → TiO<sub>2</sub> suspension

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym – spalanie - ... *pyrolysis*

<b>Zalety</b>	<b>Wady</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prosta metoda;</li> <li>• Nieskomplikowana aparatura;</li> <li>• Wysoka czystość chemiczna produktów;</li> <li>• Możliwość otrzymywania złożonych związków chemicznych.</li> <li>• Stosunkowo niskie zużycie energii.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Złożona kontrola morfologii;</li> <li>• Wydajność???</li> </ul>

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym - spalanie - *GlycineNitrateProcess*

Glycine

Glicyna jest paliwem a co jest utleniaczem?

$$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 + 10/9 \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}_{(\text{aa})} \rightarrow \text{ZrO}_{2(\text{s})} + 20 \text{CO}_{2(\text{g})} + 14 \text{N}_{2(\text{g})} + 25 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$$

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 4 – Proszki Synteza I

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Reakcja w ciele stałym - spalanie - *GlycineNitrateProcess*

Jakie parametry kontrolują proces?

Proszki 11ScSZ po reakcji w 700°C przez 2h; glicyna/azotany:

(a) 0.14,  
(b) 0.28,  
(c) 0.56,  
(d) 0.84.