

Жданов Л.А.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут". Україна, Київ

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ ОКСИДІВ ПРИ ЗВАРЮВАННІ ТА НАПЛАВЛЕННІ ПІД ФЛЮСОМ (розрахунковий метод)

Анотація

Запропонована схема розрахунку процесу термічної дисоціації оксидів, що відповідає умовам реакційної зони при зварці електродуги і наплавленні під флюсом. Виведені системи нелінійних рівнянь для визначення складу парогазової суміші, що утворюється при дисоціації оксидів типу MeO , MeO_2 , Me_2O_3 . Проведені розрахунки процесу дисоціації оксидів, які зазвичай входять до складу зварювальних флюсів і представлені їх результати, аналіз яких показав адекватність запропонованої схеми розрахунку і можливість використання одержаних систем рівняння для аналізу процесів в газовій фазі при зварці під флюсом.

Abstract

The scheme of calculation of process of a thermal dissociation of oxides answering is offered to conditions to a reactionary zone at an arc welding and a building-up welding under a fluxing stone. Systems of the nonlinear equations for definition of makeup of a pair – mixed gas generatrix are inferred at a dissociation of oxides such as MeO , MeO_2 , Me_2O_3 . Calculations of process of a dissociation of oxides which usually are part of welding flux are lead and their results which assaying has shown adequacy of the suggested scheme of calculation and an opportunity of use of obtained systems of the equation for the assaying of processes in a gas phase to a welding at a fluxing stone presented.

Вступ

Електродугове зварювання та наплавлення під флюсом у теперішній час є провідним способом з'єднання металевих матеріалів та нанесення наплавленого шару зі спеціальними властивостями. У той же час сам процес, з точки зору фізико-хімічної взаємодії у реакційній зоні зварювання, вивчено недостатньо. Пов'язано це з недосконалістю існуючих моделей реакційної зони зварювання під флюсом та формальним підходом до аналізу металургійних реакцій, що відбуваються у цій зоні. Зазвичай такий аналіз полягає в обмеженні структурної схеми реакцій взаємодії у реакційній зоні тільки міжфазною границею

шлак-метал. Результатом є розповсюджена у теперішній час класифікація флюсів за основністю шлаку і, як наслідок, складність прогнозування металургійних реакцій, що супроводжують процес утворення металу шва. Наслідком є те, що процес розробки нових флюсів часто має емпіричний характер і базується на різноманітних методах математичного аналізу. Це пов'язано, на нашу думку, з однобічним трактуванням умов взаємодії фаз у реакційній зоні зварювання та наплавлення під флюсом, що полягає в ігноруванні процесів, які супроводжують утворення газової фази, особливостей її взаємодії на міжфазних поверхнях газ-шлак та газ-метал і впливу газової фази на кінетичні параметри взаємодії у реакційній зоні.

Постановка задачі

При електродуговому зварюванні під флюсом реакційна зона зварювання складається з трьох фаз: металевої, шлакової та газоподібної [1–6]. Остання є найбільш високо нагрітою, та, як наслідок, найбільш складно піддається експериментальним дослідженням [3, 5, 6–9]. У той же час, саме газова фаза, за думкою багатьох дослідників, має визначальний вплив на металургійні процеси у реакційній зоні зварювання та на кінцевий хімічний склад металу шва [5, 6, 10–15]. Ігнорування процесів, що відбуваються у газовій фазі, призвели до того, що спроби пов'язати експериментальні дані зі складом флюсу та режимом зварювання показують доволі низьку кореляцію. В останній час з'явилася велика кількість моделей, що пов'язують хімічний склад металу шва зі співвідношенням компонентів певної шлакової системи [16–20], у тому числі багаторівневі регресивні моделі, рівняння типу поліному [21]. Всі ці спроби виконувались з огляду реакції на границі шлак-метал, при цьому шлак розглядався згідно молекулярної чи іонної теорії будови [22–24]. Останнє дозволило на досить високому рівні провести прогнозування щодо утворення неметалевих включень у металі шва [25].

Розрахункових методів визначення складу газової фази при електродуговому зварюванні під флюсом на теперішній час не існує. У той же час, не викликає сумнівів, що оксиди флюсу під



впливом енергії зварювальної дуги інтенсивно випаровуються. При цьому процес випаровування може мати характер сублімації. Це призводить до того, що у газовій фазі з'являються оксиди, які відповідають за своєю структурою первинному стану у вигляді перегрітого пару, склад якого може бути розраховано, виходячи із принципів рівноважної термодинаміки газоподібних сполук, за правилами термічної дисоціації.

Термічна дисоціація цих газоподібних оксидів, що спочатку під впливом дугового розряду протікає у прямому напрямку, а потім, у процесі охолодження, у зворотному, саме і започатковує формування складу газової фази при електродуговому зварюванні під флюсом.

Кожний оксид, що є складової частиною флюсу має свої індивідуальні параметри термічної дисоціації. Ці параметри можуть бути визначені за допомогою хімічної термодинаміки згідно характеристикних термодинамічних функцій вихідних речовин та продуктів реакції. Основною задачею у цьому випадку є адекватна схема перетворення та дисоціації оксидів флюсу у реакційній зоні при зварюванні та наплавленні.

Існуючі схеми розрахунку термічної дисоціації оксидів

В процесі нагріву оксиди, як будь-які інші речовини, піддаються термічній дисоціації [26–28]. В результаті утворюється певна газова суміш, яка, відповідно до класичної схеми дисоціації, відповідає рівноважним концентраціям конденсованої та газоподібної фаз. У той же час, при електродуговому зварюванні ці процеси мають суттєві відмінності, пов'язані з наявністю концентрованого джерела нагріву – електричного дугового розряду, температура якого перевищує 6000 К.

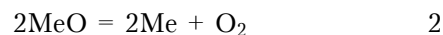
Найбільш повно існуючі схеми розрахунку термічної дисоціації оксидів висвітлено у літературі по теорії металургійних процесів [27–31]. Їх аналіз показує, що термічну дисоціацію хімічних сполук, як правило, розглядають однобічно. Для оксидів вважають, що в результаті термічної дисоціації нижчих оксидів в продуктах дисоціації, як правило, враховується поява елемента в стандартному стані і кисню – в молекулярному, і рідше – у атомарному стані. У випадку, коли утворюється оксид з твердого або розплавленого металу і молекулярного кисню, константа рівноваги оксиду включає лише одну величину – парціальний тиск кисню, який і вважають тиском дисоціації оксидів (що має ще назву пружність дисоціації оксидів). На нашу думку, термін "пружність дисоціації оксидів" невдалий. Доцільніше використовувати термін "тиск дисоціації". Так, наприклад, в роботі [32] пружність дисоціації оксиду називають "рівноважним тиском кисню при дисо-

ціації оксиду". Розглянуті визначення процесу дисоціації оксидів свідчать про те, що тиск дисоціації кисню співпадає з рівноважним тиском кисню над системою метал – оксид. Як буде показано, такий підхід в загальному випадку невірний. Дещо більш коректний підхід до аналізу процесу дисоціації оксидів можна знайти в роботі [33].

Реакція утворення оксиду автори записують наступним чином:



і вказують, що ця реакція зворотна і є оберненою реакцією дисоціації оксиду:



Константа рівноваги для цієї реакції в парціальних пружностях виражається рівнянням:

$$K_p = \frac{P_{\text{Me}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{MeO}}^2} \quad 3$$

де – Me і MeO є тільки в газоподібному стані. При цьому автори роботи розглядають їх як тиск ненасиченої пари.

У випадку, коли Me і MeO присутні в конденсованій фазі, можна записати:

- коли у конденсованій фазі тільки метал:

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{MeO}}^2} \quad 4$$

- коли в конденсованій фазі знаходиться тільки MeO:

$$K_p = P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{Me}}^2 \quad 5$$

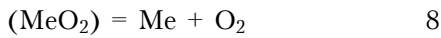
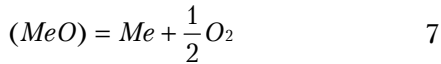
- коли в конденсованій фазі знаходиться Me і MeO:

$$K_p = P_{\text{O}_2} \cdot \quad 6$$

Однак в цій класифікації нерозділені умови, за яких спостерігаються вказані випадки. Це призводить до того, що при подальшому аналізі автори наводять температурні залежності тисків дисоціації, які являють собою рівноважні тиски кисню або над системою метал-оксид, або над системою оксид-наступний вищій оксид. Таким чином, в даній роботі дисоціація оксидів розглядається як рівновага металу з оксидом, або рівновага двох суміжних оксидів, або дисоціацію оксидів пов'язують зі станом металу, що відновлюється.

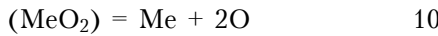
При класичному аналізі процесу термічної дисоціації хімічних з'єднань, який для оксидів було найбільш розвинуто у роботах І.С. Кулікова, необхідно визначити, з'явиться чи не з'явиться нова конденсована фаза в продуктах термічної дисоціації хімічного з'єднання. З відомого правила фазових рівноваг можна сформулювати наступне визначення: **для того, щоб в результаті дисоціації з'явилася фаза твердого або рідкого компонента А, в газовій фазі необхідно, як мінімум, забезпечити тиск її насиченої пари** [27].

В результаті, якщо для оксидів двох та чотирьохвалентних металів реакції їх розкладу записуються як:



то у зв'язку з тим, що джерелом пари компонентом металу та кисню є термічна дисоціація конденсованого оксиду до того часу, поки тиск пари компонента металу та кисню в газовій фазі не досягне насичення, не може бути умов для появи цього компонента в конденсованому стані. Таким чином, виділяють два механізми термічної дисоціації: газоподібний та конденсатний. Причому другий є похідною від першого.

При термічній дисоціації оксидів поряд з молекулярним киснем потрібно враховувати появу в продуктах дисоціації атомарного кисню за реакціями:



Якщо, для спрощення, реакцію дисоціації оксидів розглянути для газоподібних та конденсованих компонентів, існуючих лише в одноатомному стані, що не утворюють газоподібних з'єднань, то у загальному вигляді рівняння реакції буде виглядати:



Тоді, так як джерелом пари компонента A є термічна дисоціація конденсованого з'єднання AB , до того часу, поки тиск пари компонента A в газовій фазі не досягне насичення, не може бути умов для появи цього компонента в конденсованому стані.

Скориставшись цими принципами І.С. Куліков розробив теоретичну схему розрахунку для визначення парціального тиску компонентів у газовій фазі при термічній дисоціації оксидів в умовах гетерогенної системи. При цьому він вніс певні припущення та дещо змінив визначення правила фазових рівноваг. В результаті, по І.С. Кулікову, у випадку, якщо при дисоціації забезпечується тиск насиченої пари компонента реакція дисоціації записується:



Коли продукти дисоціації будуть тільки в газоподібному вигляді:



Критерієм, який розділяє перший вид дисоціації (його називають конденсатним) від іншого, є співвідношення насиченої пари компонента $A - P_A^O$ до тиску пари компонента A , отриманого в результаті дисоціації хімічного з'єднання AB .

Якщо при дисоціації хімічного з'єднання в газовій фазі можуть з'являтися тільки одноатомні гази A і B , компонент A може з'являтися в конденсованому стані у випадку, коли $P_B \geq P_A^O$. Дане твердження викликає суттєві сумніви, пов'язані з тим, що можливість появи будь якого компонента у газовій фазі над оксидом визначається його фізичними властивостями, які, у свою чергу, характеризуються термодинамічними функціями цих компонентів, та з'єднання, що дисоціює. В результаті співвідношення компонентів у газовій фазі, а тем більш величина його насиченого пару, не може являтися обмежуючим фактором для появи компонента у газовій фазі.

В подальшому P_B розраховується, на основі зміни енергії Гіббса (ΔG_T^O) реакції дисоціації, а P_A^O як тиск насиченої пари компонента A , виходячи з $\Delta G_{T, \text{sat}}^O$ процесу випаровування. Тобто, реакція дисоціації конденсованого компонента AB_k поділяється на дві незалежні реакції.

В результаті спочатку розглядається реакція:

$$A_k + B_T = AB_k, \Delta G_{T, AB}^O \text{ і } \ln P_B = \frac{\Delta G_{T, AB}^O}{RT} \quad 14$$

а потім окремо розраховується P_A^O :

$$\ln P_A^O = \frac{\Delta G_{T, \text{sat}}^O}{RT} \quad 15$$

В подальшому при розгляді процесів термічної дисоціації І.С. Куліков вводить поняття потенціалу дисоціації ϕ_{AB} , який логічно впливає із запропонованої їм схеми розрахунку процесу дисоціації:

$$\phi_{AB} = \Delta G_{T, AB}^O + \Delta G_{T, \text{sat}}^u = RT(\ln P_B - \ln P_A^O) \quad 16$$

Як було показано, при термічній дисоціації оксидів необхідно враховувати можливість утворення молекулярного та атомарного кисню (реакції 7–10). Враховуючи схему розрахунку, що запропонував І.С. Куліков, наступним кроком у аналізі процесів дисоціації є рівняння, що пов'язує продукти реакції та визначає умови конденсатної дисоціації:

$$P_{Me} = P_O + 2P_{O_2} \quad P_{Me} \geq P_{Me}^O \quad 17$$

Тобто, розрахований по рівнянню (17) P_{Me} при наявності конденсатної дисоціації, повинен бути більше або дорівнювати тиску насиченої пари металу.

Згідно І.С. Кулікову при термічній дисоціації необхідно враховувати множинність реакцій розкладу оксидів. Виходячи з основних принципів термодинаміки їм було сформульовано принцип: **із комплексу вірогідних процесів найбільший розвиток отримують реакції, що супроводжуються мінімальними позитивними змінами енергії Гіббса на 1 г-моль газоподібних продуктів реакції** [27].

При цьому повинні розглядатися не менш двох реакцій. Зазвичай, це реакції з утворенням молекулярного та атомарного кисню. Остання представлена як реакція дисоціації O_2 . Іншими реакціями можуть виступати процеси утворення проміжних оксидів у газовій фазі.

В результаті розробленої схеми термічної дисоціації оксидів І.С. Куліков отримав розрахункові дані по парціальному тиску компонентів над системою конденсований оксид-газоподібні сполуки, у якості останніх виступають: кисень, проміжні оксиди, метал. При цьому реакції розглядаються як паралельні.

Не ставлячи під сумнів схему розрахунку процесів термічної дисоціації, яку запропонував І.С. Куліков, та отримані результати, необхідно відмітити, що ця схема передбачає визначення парціального тиску одного компонента виходячи з наявності інших продуктів та вихідної речовини у конденсованому стані, а тиск інших — на основі процесів випаровування. Цей підхід до процесів термічної дисоціації є дещо грубим особливо стосовно області високих температур, що супроводжують процес електродугового зварювання. Пояснюється це тим, що реакції розглядаються як паралельні, тобто, не взаємопов'язані. Зв'язок між ними встановлюється на основі принципу конденсатної дисоціації, який трактується як співвідношення парціального тиску одного з компонентів газової суміші до іншого, або суми газоподібних компонентів. В результаті рівняння (17) пов'яже у єдину систему продукти реакції та визначає умови конденсатної дисоціації. Це формально не відповідає правилу фазової рівноваги у якому річ іде про рівновагу

між конкретним компонентом газової суміші та його концентрацією у розплаві. При цьому реакції утворення газоподібних складових газової фази розглядаються як паралельні, а потім об'єднуються у одну взаємопов'язану систему рівнянь.

По розрахунковим даним, що були отримані І.С. Куліковом, нами були побудовані залежності парціальних тисків компонентів, що утворюються в результаті термічної дисоціації оксидів, які, зазвичай, входять до складу флюсу (рис. 1, 2). Ці залежності показують, що при дисоціації кожний оксид проявляє суттєві відмінності з точки зору складу газоподібної складової. Загалом, ці залежності, у межах температурного діапазону, що розглядаються, якісно відповідають дійсності. У той же час, принцип паралельності реакцій, що закладено у дану схему розрахунку призводить до того, що додатковими можливостями дисоціації газоподібних оксидів при підвищенні температури нехтується. Це призводить до того, що парціальний тиск металів, газоподібних оксидів, молекулярного та атомарного кисню, з підвищенням температури, плавно зростає. Хоча зрозуміло, що для оксидів та молекулярного кисню підвищення температури повинно визивати їх часткову дисоціацію. Цей процес у розрахунковій схемі І.С. Кулікова не враховується, що призводить до того, що при підвищенні температури парціальний тиск газоподібних оксидів вже при 3250–3500 К перевищують своє максимально можливе значення і запропонована модель втрачає свою адекватність. Аналогічна ситуація спостерігається і з молекулярним киснем, реакцію якого необхідно розглядати паралельно з реакцією його розкладу.

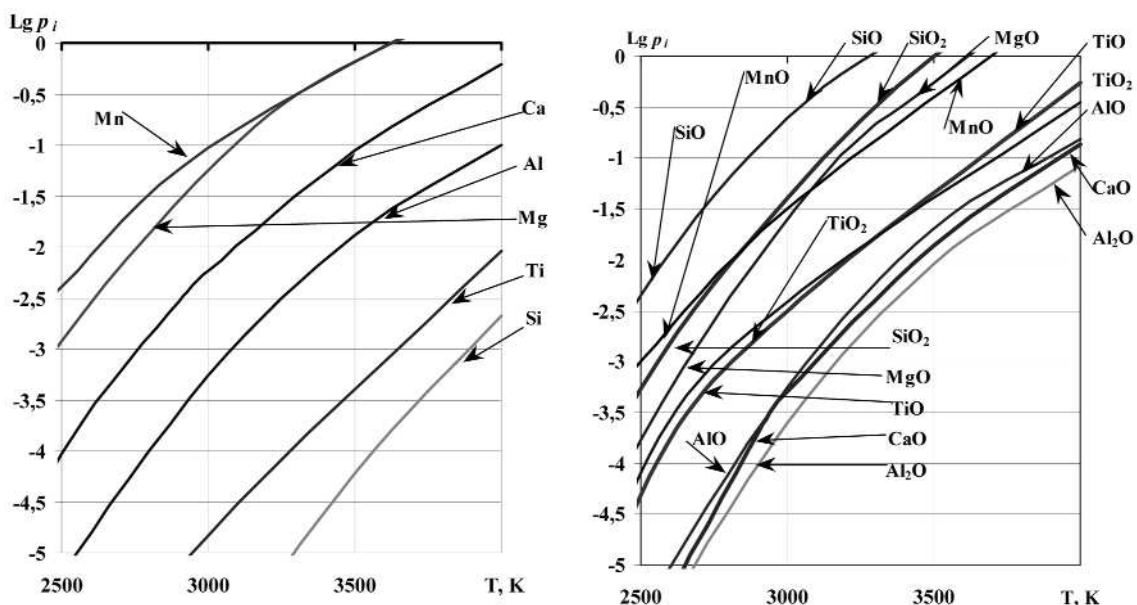


Рис. 1. Залежності парціальних тисків компонентів, що утворюється в результаті термічної дисоціації оксидів SiO_2 ; Al_2O_3 ; CaO ; MgO ; TiO_2 ; MnO (по даним роботи [29])

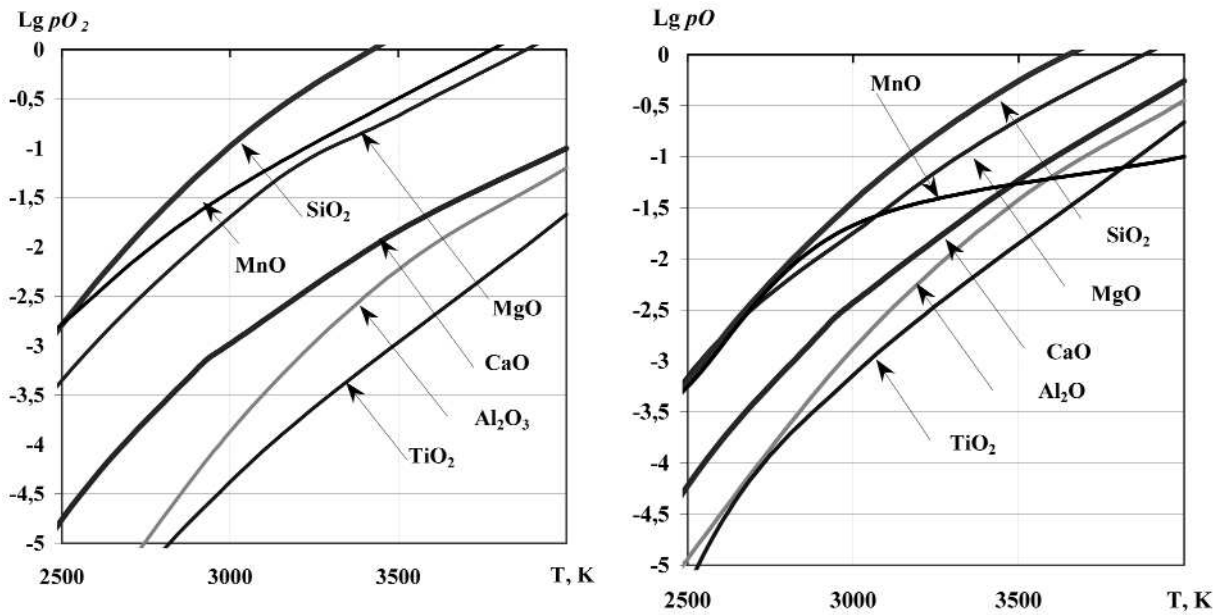


Рис. 2. Залежності парціальних тисків атомарного та молекулярного кисню, що утворюється в результаті термічної дисоціації оксидів SiO₂; Al₂O₃; CaO; MgO; TiO₂; MnO (по даним роботи [29])

При електродуговому зварюванні та наплавленні під флюсом схема розрахунку, коли парціальний тиск кисню у системі оксид-метал-кисень визначається виходячи з наявності оксиду та металу у конденсованому стані, а інших — на основі процесів випаровування, є неприйнятною. Пояснюється це, тим, що процеси прямого випаровування при електродуговому зварюванні у значній мірі визначають кількісний склад компонентів у газовій фазі стосовно до елементів, які є складовою електродного та основного металів. Що до оксидів флюсу, то тут скоріш може йти мова про їх сублимацію під впливом енергії дугового розряду та перехід у газоподібний стан з наступною їх термічною дисоціацією, яка відбувається у газоподібному стані та протікає спочатку у прямому, а потім, при зниженні температури у зворотному напрямку.

Дія дугового розряду на матеріали при зварюванні під флюсом нерівномірна. Основна частина енергії дугового розряду передається передній (головній) частині реакційної зони зварювання і поглинається матеріалами які розплавляються та перетворюються у перегрітий пар. Матеріали, які перетворюються у пар під дією розряду проходячи через плазму дугового розряду та його прикордонні зони формують газову фазу у головній частині якої існує дуговий розряд. "Хвостова" частина реакційної зони зварювання менш піддається прямому впливу дугового розряду. Такий вплив може спостерігатися від дії плазмових потоків, що виникають у реакційній зоні в результаті ефекту пов'язаного з наявністю динамічних змін, що спостерігаються у поведінці зварювальної

ванни [7, 9, 34, 35] і носять скоріш за все флуктуаційний характер.

Після дугового розряду, у "хвостовій" частині реакційної зони зварювання перегріта парогазова фаза охолоджується. Це призводить до того, що в ній протікають процеси по утворенню хімічних сполук та конденсації компонентів газової фази. Процеси утворення хімічних сполук у газовій фазі при охолодженні можуть розглядатися, як зворотні процеси термічної дисоціації, у даному випадку оксидів. В результаті якщо знехтувати реакціями у плазмі дугового розряду [5, 36] та розглядати перегріту парогазову суміш, що утворюється за дуговим розрядом, то всі реакції повинні аналізуватися, як зворотні реакції перетворення газових компонентів у різноманітні газові сполуки. В результаті цього аналізу може бути отримано розрахункові значення тиску газоподібних компонентів, що є складовими газової фази.

При наступному аналізі процесів, що відбуваються у газовій фазі при електродуговому зварюванні під флюсом, застосовуючи принцип рівноваги фаз в умовах гетерогенної системи, конденсатної та вибіркової дисоціації в умовах багатокомпонентних систем є можливість провести розрахунки складу газової фази при електродуговому зварюванні та наплавленні під флюсом в залежності від складу флюсу.

Вирішальною задачею на першому етапі аналізу газової фази, основну частину якої складають оксиди флюсу є створення розрахункової схема термічної дисоціації оксидів, що знаходяться у газоподібному стані.



Схема розрахунку процесу дисоціації газоподібних оксидів типу MeO , MeO_2 , Me_2O_3

Щоб розрахувати склад газової суміші, створюються моделі процесів, що протікають при нагріванні. Вибір тієї або іншої сукупності хімічних реакцій залежить від наявних даних про якісний склад суміші [37]. Ці дані можуть бути отримані на основі експериментів або як результат термодинамічного аналізу усіх можливих реакцій термічної дисоціації оксиду у газовому стані. Такий аналіз доцільно провести по значенню зміни енергії Гіббса при застосуванні принципу, що був запропонований І.С. Куліковим з обов'язковим урахуванням стехіометричних коефіцієнтів учасників реакції. В результаті можна вибрати основні реакції, що є пріоритетними у процесі дисоціації газоподібного оксиду. Кожна така сукупність реакцій може розглядатися як самостійна термодинамічна система, рівновага якої характеризується відповідною константою рівноваги. Через те, що ті самі речовини беруть участь у багатьох реакціях, то стан кожної окремої реакції пов'язаний зі станом інших реакцій. Визначення складу газової суміші, як буде показано, викликає необхідність вирішення системи нелінійних рівнянь і звичайно виконується з використанням персональних комп'ютерів (ПК).

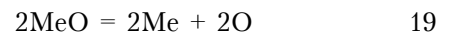
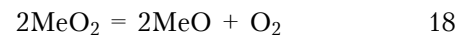
Очевидно, що при збільшенні температури змінюється одночасно й кількість реакцій, що йдуть у газовій фазі. Тому розрахунок складу газової фази за допомогою однієї сукупності рівнянь дасть достовірний результат, тобто такий, що співпадає з експериментальними даними, лише в обмеженому інтервалі температур. При збільшенні температурного інтервалу зростає кількість реакцій, яку потрібно включити в розгляд; змінюються робочі формули й навіть методи знаходження рішень коренів системи рівнянь. У якості температурного інтервалу нами був обрано температурний градієнт газової фази, який з одного боку обмежено температурою прикордонних областей дугового розряду (≈ 6000 К), а з іншого – шлакового розплаву (≈ 1400 К). Вибір сукупності реакцій і знаходження робочих рівнянь є найбільш відповідальним етапом при розрахунку складу газової фази.

Процес термічної дисоціації газоподібних сполук, може бути охарактеризовано ступенем дисоціації x та константою рівноваги реакції. Константа рівноваги чисельно може бути розрахована за рівнянням Вант-Гоффа та аналітично виражена через парціальні тиски учасників реакції. Останні напряму пов'язані зі ступенем термічної дисоціації компонентів, що є учасниками реакції та їх мольними концентраціями.

Схема розрахунку процесу дисоціації газоподібних оксидів типу MeO , MeO_2 , Me_2O_3 була

розроблена нами виходячи з наявності паралельних одночасних реакцій, які відбуваються з кожним оксидом у процесі охолодження газової фази і супроводжується утворенням нових газоподібних сполук. Схема передбачає розгляд процесу термічної дисоціації газоподібного оксиду у гомогенній системі та послідуєчий аналіз зворотних реакції, що супроводжують процес перетворення газових складових частин у різноманітні газові сполуки при зниженні температури. В результаті необхідно отримати сукупність рівнянь, кожне з яких пов'язує константу рівноваги, реакції, що розглядається, та ступінь її термічної дисоціації. Причому ступіні дисоціації кожної реакції, що входять у єдину систему, враховуючи принцип їх паралельності, повинні бути взаємопов'язані між собою. В результаті невідомим параметром, що потрібно визначити у цій системі є ступінь термічної дисоціації оксидів у кожній окремій реакції та молекулярного кисню.

Розглянемо розрахунок складу газової фази, що утворюються при нагріванні газоподібних оксидів металів. Розрахунок обмежимо областю температур, у якій газ дисоціює, але не іонізується тобто 6000 К. Схему розрахунку наведемо на прикладі реакції послідовної дисоціації трьохатомного оксиду металу MeO_2 . Враховуючи, що реакції взаємопов'язані кількість молей продуктів реакції дисоціації оксиду, що розглядається повинна дорівнювати молям вихідних речовин реакції подальшої дисоціації. В результаті отримуємо:



Приймаємо, що спочатку було 2 моля газоподібного оксиду MeO_2 . При нагріванні газ частково дисоціював з утворенням $2 \cdot (1-x)_1$ молей MeO_2 , $2(x_1-x_1x_3)$ газоподібного оксиду металу MeO , $2 \cdot x_1x_3$ молей газоподібного металу Me , $(x_1-x_1x_2)$ молей молекулярного кисню O_2 та $2(x_1x_2+x_1x_3)$ молей атомарного кисню (величини x_1 , x_2 , x_3 є ступенями дисоціації відповідної реакції; які являють собою частку дисоційованого газу. Повна кількість молів у суміші буде дорівнювати:

$$\Sigma n = 2 + x_1 + x_1x_2 + 2x_1x_3 \quad 21$$

Мольна частка (парціальний тиск) кожного компонента газової суміші становить:

$$N_{MeO_2} = \frac{2(1-x_1)}{\Sigma n} \quad 22$$

$$N_{MeO} = \frac{2(x_1-x_1x_3)}{\Sigma n} \quad 23$$

$$N_{O_2} = \frac{(x_1 - x_1x_2)}{\Sigma n} \quad 24$$

$$N_O = \frac{2(x_1x_2 + x_1x_3)}{\Sigma n} \quad 25$$

$$N_{Me} = \frac{2x_1x_3}{\Sigma n} \quad 26$$

В результаті константи рівноваги реакції паралельної трьохстадійної дисоціації, виражена через мольні частки кожного компоненту газової суміші (парціальні тиски) можуть бути виражені наступними аналітичними рівняннями:

$$K' / p = \frac{x_1^3 \cdot (1 - x_3)^2 (1 - x_2)}{(1 - x_1)^2 (2 + x_1 + x_1x_2 + 2x_1x_3)} \quad 27$$

(реакція 18)

$$K'' / p = \frac{4x_1^2x_3^2(x_2 + x_3)^2}{(1 - x_3)^2 (2 + x_1 + x_1x_2 + 2x_1x_3)^2} \quad 28$$

(реакція 19)

$$K''' / p = \frac{4x_1(x_2 + x_3)^2}{(1 - x_2)(2 + x_1 + x_1x_2 + 2x_1x_3)} \quad 29$$

(реакція 20)

Загальний склад суміші, виражений у парціальних тисках:

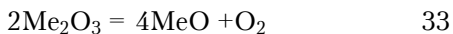
$$p_O + p_{Me} + p_{O_2} + p_{MeO} + p_{MeO_2} = P \quad 30$$

Для оксидів типу MeO система рівнянь має наступний вигляд:

$$K' / p = \frac{x_1^3(1 - x_2)}{(1 - x_1)^2(2 + x_1 + x_1x_2)} \quad 31$$

$$K''' / p = \frac{4x_1 \cdot x_2^2}{(1 - x_2) \cdot (2 + x_1 + x_1x_2)} \quad 32$$

Для оксидів типу Me₂O₃ система реакцій запишеться наступним чином:



При цьому система рівнянь має наступний вигляд:

$$K' / p = \frac{64 \cdot x_1^5 \cdot (1 - x_3)^4 (1 - x_2)}{(1 - x_1)^2 (2 + 3 \cdot x_1 + x_1x_2 + 2x_1x_3)} \quad 36$$

(реакція 33)

$$K'' / p = \frac{64 \cdot x_1^4 x_3^4 (x_2 + x_3)^4}{(1 - x_3)^4 (2 + 3 \cdot x_1 + x_1x_2 + 2 \cdot x_1x_3)^4} \quad 37$$

(реакція 34)

$$K''' / p = \frac{4x_1(x_2 + x_3)^2}{(1 - x_2)(2 + 3 \cdot x_1 + x_1x_2 + 2 \cdot x_1x_3)} \quad 38$$

(реакція 35)

Отримані загальні математичні рівняння, що описують процес паралельної дисоціації газоподібних молекул типу MeO (31–32), MeO₂ (27–29) та Me₂O₃ (36–38) в залежності від температури та індивідуальних термодинамічних характеристичних функцій елементів та з'єднань, що є учасниками вибраної сукупності реакцій дозволяють провести термодинамічний аналіз процесу термічної дисоціації оксидів, що звичайно входять до складу флюсу, а саме: SiO₂, TiO₂, MnO, CaO, MgO, FeO, Al₂O₃.

Результати розрахунків процесу термічної дисоціації газоподібних оксидів та їх аналіз

Виведені рівняння, що пов'язують константу рівноваги певної реакції та ступінь дисоціації вихідної речовини та забезпечують взаємозв'язок з іншими реакціями, що є учасниками процесу дозволять проводити розрахунок складу газової фази, як для мольних часток компонентів (парціальних тисків), та і для мольних об'ємних концентрацій. Тобто в результаті розрахунку ми можемо отримати данні які характеризують, якісний (мольні частки) та кількісний склад (мольні об'ємних концентрацій) газової фази. Перше важливо для загального аналізу процесу формування газової фази. Друге — для визначення впливу складу флюсу на характер реакцій, що протікають у реакційній зоні зварювання та кінцевий хімічний склад металу шва.

Раніше було показано, що газова фаза при зварюванні під флюсом формується за рахунок випаровування часток флюсу плазмою дуги, їх термічної дисоціації під впливом температури дугового розряду, та його прикордонної зони і окислювальних реакцій [5, 9, 10, 12, 14]. Особливістю цієї схеми є те, що речовина (флюс для зварювання) під впливом дугового розряду переходить у "критичний стан" результатом якого є його перетворення у парогазову фазу. При цьому скоріш за все стадія плавлення флюсу минається [9].

У газовій фазі з'являються з'єднання, що є складовими частинами флюсу, де спочатку протікає їх термічна дисоціація, а потім зворотні реакції, тобто об'єднання речовин, що утворилися в результаті термічної дисоціації, у з'єднання, які відповідають рівноважному складу газової суміші при певній температурі. Тому отримані розрахункові дані по дисоціації оксидів згідно отриманих систем рівнянь, необхідно розглядати, як би у зворотному порядку, що відповідає зниженню температури.

Необхідно нагадати, взагалі розгляд будь яких процесів, що відбуваються у газовій фазі можливо тільки за рахунок застосування гіпотези про квазіпостійність складу газової фази, її як наслідок наближення її складу до стану термодинамічної рівноваги.

По результатам розрахунків за системами рівняння 27–29, 31–32, та 36–38 для оксидів SiO_2 , TiO_2 , MnO , CaO , MgO , FeO , Al_2O_3 були побудовані залежності зміни мольних долів компонентів у рівноважній газовій суміші від температури (рисунки 3–9. Данні термодинамічних характеристичних функцій учасників реакцій були прийняті на основі робіт В.П. Глушко, К.Е. Уикса, Ф.Е. Блока, С.І. Куликов, Л.В. Гурвича та інш. [31, 38–53] після ретельного їх аналізу та порівняння.

Для всіх оксидів, що розглядалися проводився окремий розрахунок процесу газифікації з початкового стану, на основі якого, на розрахункових графічних залежностях, лінія, що відображає процес утворення газоподібного оксиду з продуктів дисоціації наведена у вигляді пунктирної

лінії. Це відображає температурний інтервал, коли розрахунки процесу утворення газоподібного оксиду необхідно проводити одночасно з процесами його конденсації.

Оксиди типу MeO

В процесі термічної дисоціації двохатомних оксидів газова фаза збагачується газоподібним металом, що входить до складу оксиду та атомарним і молекулярним киснем. Відповідно, при охолодженні, ці компоненти взаємодіють між собою у газовій суміші утворюючи певні з'єднання, вміст яких відповідає рівноважній температурі. Проаналізуємо отримані розрахункові залежності (рис. 3–6).

Оксид магнію (MgO)

Мольна частка атомарного кисню у газовій суміші, що складається з продуктів дисоціації оксиду магнію починає знижуватись при темпе-

ратурі 4500 К. Після 4500 дещо (незначно) підвищуються мольна частка газоподібного магнію, за рахунок перерозподілу мольних часток інших компонентів газової суміші (їх процентного співвідношення). При температурах від 4500 до 2750 атомарний кисень починає переходити у молекулярний та паралельно приймає участь в утворенні газоподібного оксиду магнію. Після 2750 К мольна частка магнію починає різко знижуватись. Максимальний вміст частки молекулярного кисню, у газовій фазі, наближується до 25% і спостерігається також при 2750 К, що і дає підставу припустити, що після цієї температури протікають реакції по утворенню оксиду MgO (рис. 3).

Оксид кальцію (CaO)

Мольна частка атомарного кисню у газовій суміші, що складається з продуктів дисоціації оксиду кальцію починає знижуватись при температурі 4500 К і при 2500 К прагне до нуля. Мольна доля газоподібного кальцію починає зменшуватись після 3500 К і майже повністю зникає при 1500 К. Максимальний вміст частки молекулярного кисню, у

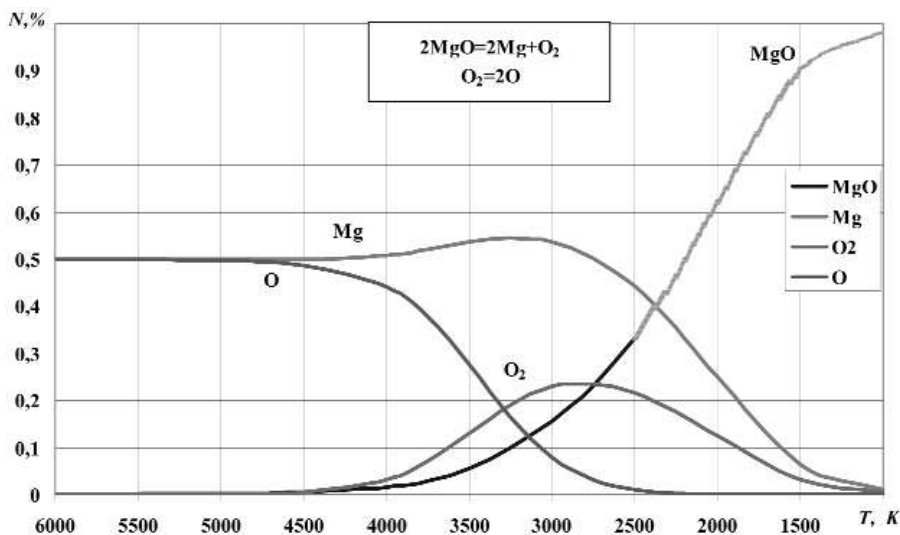


Рис. 3. Мольні долі компонентів у рівноважній газовій суміші при дисоціації MgO

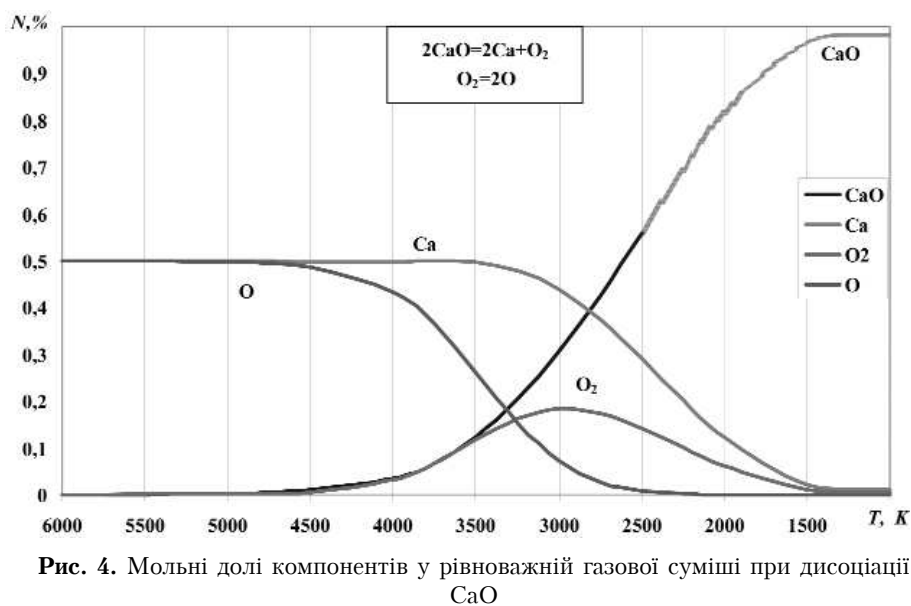


Рис. 4. Мольні долі компонентів у рівноважній газовій суміші при дисоціації CaO

газовій фазі, наближується до 19% і спостерігається при 3000 К.

Атомарний кисень до 3500 К перетворюється у молекулярний. При подальшому зниженні температури, атомарний кисень бере участь в утворенні газоподібного оксиду кальцію. Після 3000 К у цьому процесі бере участь молекулярний кисень. При температурі приблизно 2500 К оксид кальцію із газоподібного стану починає переходити в конденсований (рис. 4).

Оксид заліза (FeO)

У газовій суміші, що складається при охолодженні з продуктів дисоціації оксиду заліза, мольна частка атомарного кисню, як і газоподібного заліза, починає знижуватись вже при температурі 6000 К. Пояснюється це утворенням газоподібного FeO. Максимальний вміст молекулярного кисню, у газовій фазі, наближується до 2.5%, що спостерігається при 3700 К. При температурі приблизно 4250 К оксид заліза із газоподібного стану починає переходити в конденсований (рис. 5). Необхідно відмітити, що при аналізі реакцій взаємодії газоподібного оксиду заліза (FeO) з конденсованою складовою необхідно враховувати можливість появи Fe₂O₃ та Fe₃O₄.

Оксид марганцю (MnO)

У газовій суміші мольна частка атомарного кисню, що складається з продуктів дисоціації оксиду марганцю починає знижуватись при температурі 4500 К. Це співпадає з появою у газовій фазі молекулярного кисню, максимальна концентрація якого спостерігається при 2500 К і наближується до 32%. Цей процес співпадає з підвищенням мольної частки газоподібного марганцю, яке відбувається за рахунок перерозподілу мольних часток інших компонентів газової суміші (їх процентного співвідношення). Після 2500 К, атомарний кисень зникає, мольна частка марганцю у газовій фазі починає різко знижуватися очевидно за рахунок утворення газоподібного оксиду

марганцю, яке починається вже при 3500 К. При температурі 2000 К оксид марганцю із газоподібного стану переходить в конденсований (рис. 6).

Оксиди титану MeO₂

В процесі термічної дисоціації трьохатомних оксидів газова фаза збагачується двохатомним оксидом, більш низької ступеню, газоподібним металом, що входить до складу оксиду, атомарним і молекулярним киснем. Відповідно, при охолодженні, ці компоненти взаємодіють між собою у газовій суміші утворюючи певні з'єднання, вміст яких відповідає рівноважній температурі. Проаналізуємо отримані розрахункові залежності (рис. 7–8).

Оксид кремнію (SiO₂)

Мольна частка атомарного кисню у газовій суміші, що складається з продуктів дисоціації

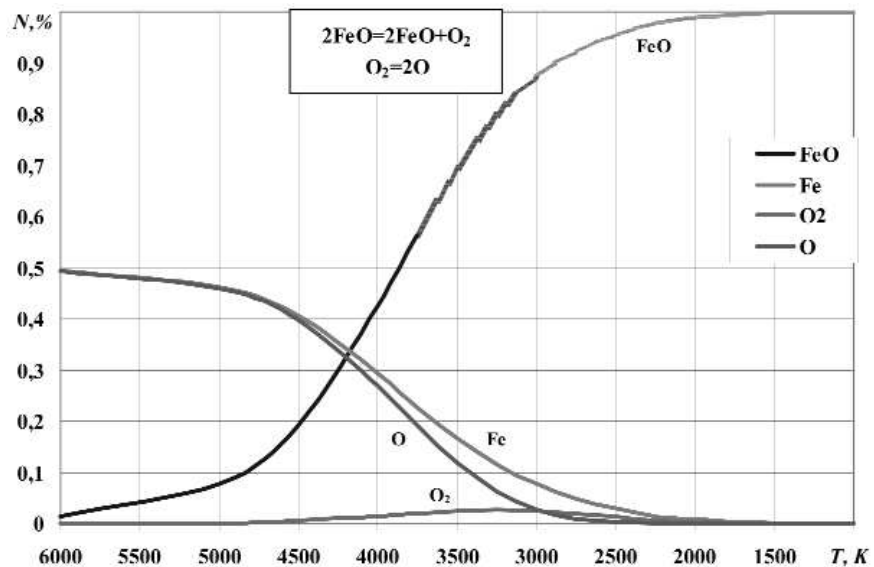


Рис. 5. Мольні долі компонентів у рівноважній газовій суміші при дисоціації FeO

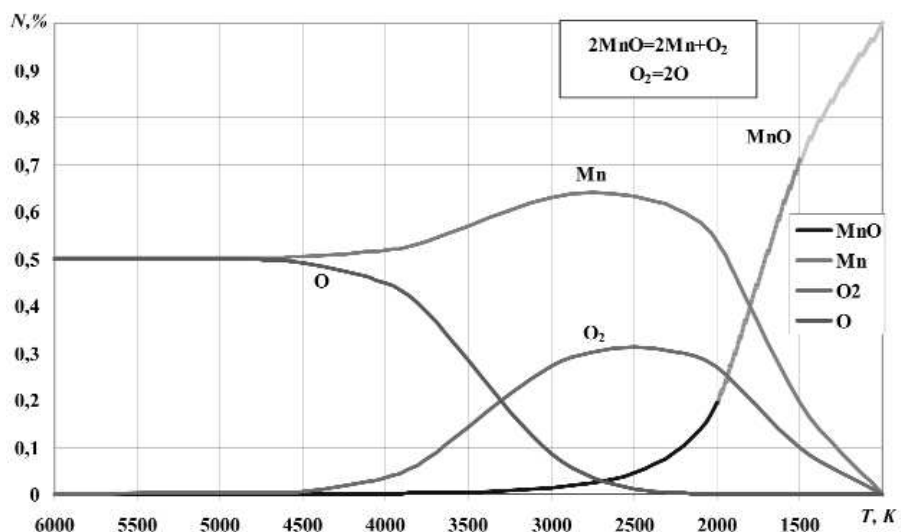


Рис. 6. Мольні долі компонентів у рівноважній газовій суміші при дисоціації MnO

оксида кремнію починає плавно знижуватися зразу ж від 6000 К, за рахунок утворення SiO. На 4000 К спостерігається перегин, який пояснюється інтенсифікацією процесу утворення молекулярного кисню, максимальний вміст якого наближується до 28% і спостерігається при 2850 К. Максимальна мольна доля SiO — наближається до 60% при температурі 3000 К, після чого починає знижуватися з утворенням SiO₂.

Газоподібний кремній практично зникає 4500 К, атомарний кисень — при 2500 К, монооксид кремнію — при 1500 К (рис. 7).

При температурі приблизно 2500 К оксид кремнію із газоподібного стану починає переходити в конденсований.

Оксид титану (TiO₂)

Від 6000 К у газовій суміші, що складається з продуктів дисоціації оксиду титану відбувається

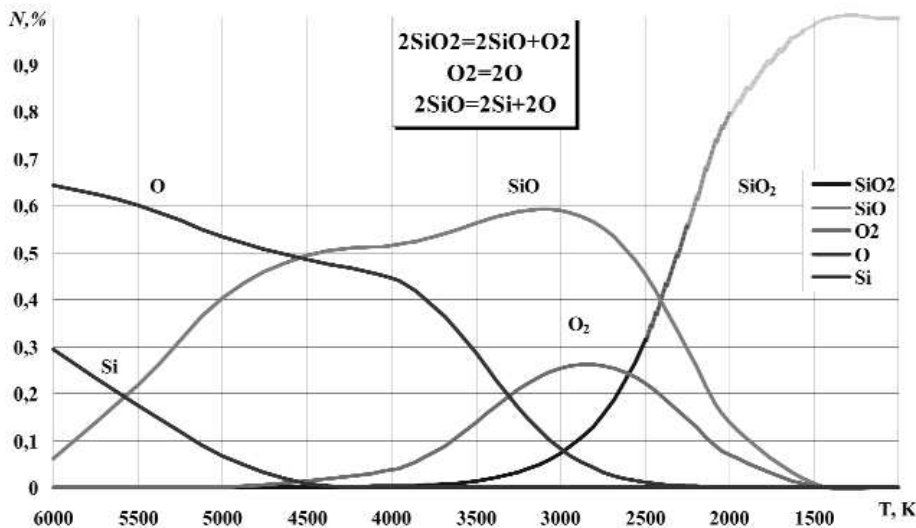


Рис. 7. Мольні доли компонентів у рівноважній газовій суміші при дисоціації SiO₂

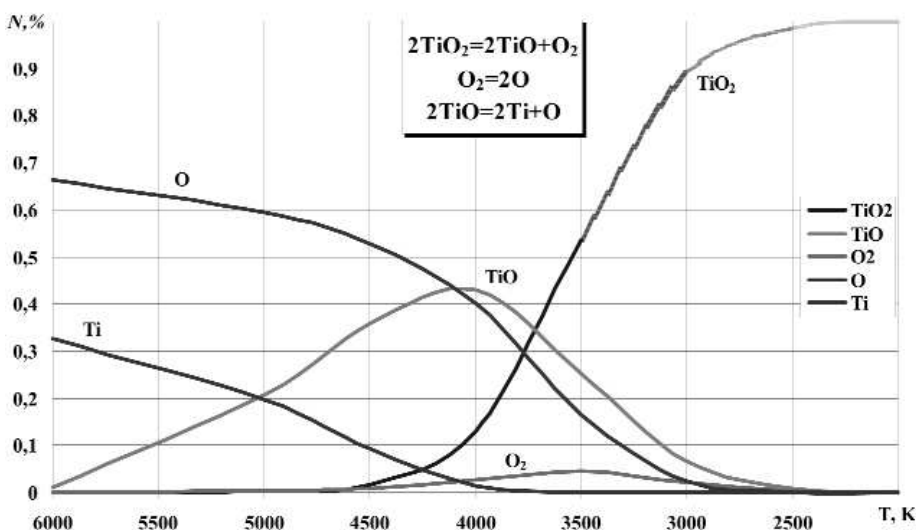


Рис. 8. Мольні доли компонентів у рівноважній газовій суміші при дисоціації TiO₂

плавне зменшення мольної частки атомарного кисню та газоподібного титану з утворенням газоподібного монооксиду титану, концентрація якого досягає 44% при 3900 К. Молекулярний кисень з'являється після 4500 К, максимальний вміст його у газовій фазі, наближується до 5% при 3600 К (рис. 8).

При температурі приблизно 3600 К оксид титану із газоподібного стану починає переходити у конденсований.

Оксиди титану Me₂O₃

Останнім розглянемо оксид алюмінію, що є найбільш складним оксидом з точки зору будови молекули і може утворювати різноманітні газоподібні з'єднання алюмінію з киснем.

У газовій фазі, крім Al₂O₃ встановлена можливість утворення наступних оксидів алюмінію: AlO, AlO₂, Al₂O, Al₂O₂. Проведений термодинамічний аналіз можливості їх утворення показав,

що при розгляді високотемпературної газової фази з проміжних оксидів доцільно розглядати AlO.

Оксид алюмінію (Al₂O₃)

Суттєві зміни у газовій суміші, що складається з продуктів дисоціації оксиду алюмінію починаються з 4500 К. При цьому вміст мольної долі атомарного кисню та газоподібного алюмінію знижується, а монооксиду алюмінію та молекулярного кисню підвищується та досягає максимуму, відповідно у 61% та 12,5%, при 3250 К. Після 3400 К у газовій фазі з'являється Al₂O₃. Атомарний кисень та алюміній зникають у газовій фазі при 2800 К. Приблизно при цій же температурі оксид алюмінію із газоподібного стану починає переходити у конденсований.

Аналізуючи результати розрахунків складу газової фази при дисоціації різних оксидів, можна зробити деякі загальні висновки:

1. Кожний оксид має свій індивідуальний механізм дисоціації, що на пряму пов'язаний з його термодинамічними характеристичними функціями.

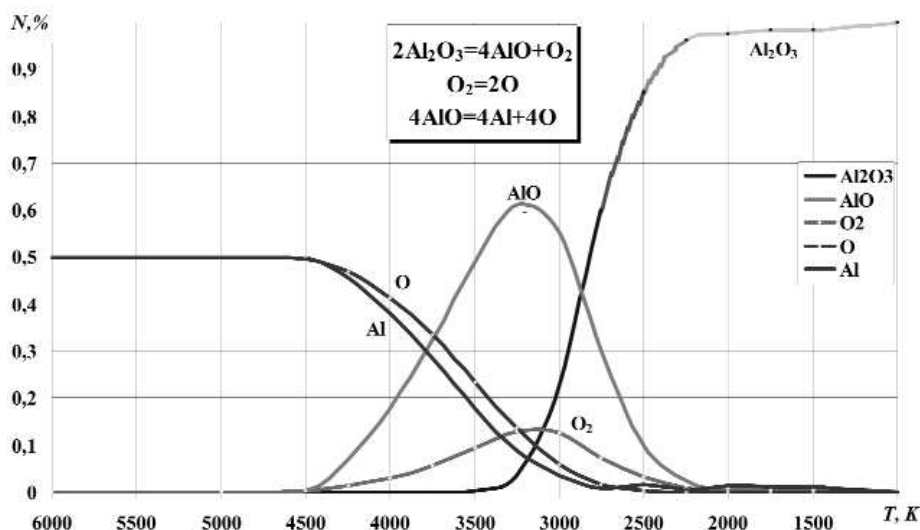


Рис. 9. Мольні доли компонентів у рівноважній газовій суміші при дисоціації Al_2O_3

2. За температурою повного розкладу оксиди можна розташувати у наступній послідовності: FeO (6000 К), TiO_2 (4600 К), CaO , MgO (4500 К), SiO_2 (3700 К), MnO , Al_2O_3 (3500 К).

3. Для більшості оксидів, що були розглянуті (SiO_2 , MnO , CaO , MgO , FeO), атомарний кисень у газовій фазі має суттєві концентрації при температурах, що перевищують 2500 К. Для оксидів TiO_2 , Al_2O_3 температура вища – 3000 К.

4. Молекулярний кисень у газовій фазі для більшості оксидів з'являється після 4500 К, виключенням є SiO_2 де ця температура дорівнює 5700 К. По мінімальній температурі існування молекулярного кисню оксиди розташовуються у наступній послідовності: MnO , MgO (1000 К), CaO , SiO_2 (1500 К), FeO , TiO_2 , Al_2O_3 (2250 К).

Висновки

В результаті аналізу існуючих схем розрахунку процесу термічної дисоціації оксидів флюсу встановлено, що у теперішній час відсутня схема яка дозволяє проводити такі розрахунки в специфічних умовах електродугового зварювання та наплавлення під флюсом. Показано, що при зварюванні формування газової фази доцільно розглядати, як зворотній процес дисоціації, а вихідні речовини – як газоподібні сполуки, що випаровуються під дією дугового розряду.

Отримані системи нелінійних рівнянь, що пов'язують ступень дисоціації та константу рівноваги реакцій в умовах паралельності їх протікання дозволяють провести розрахунок будь-якого оксиду, що можуть входити до складу зварювального флюсу.

Встановлено, що кожний оксид має свою індивідуальну схему термічної дисоціації, яка визначається термодинамічними характеристичними

функціями учасників реакції та системою рівнянь, які пов'язують ступень дисоціації реакцій та константу рівноваги.

Всі оксиди, навіть одного типу, в залежності від температури, дисоціюють з виділенням у газову фазу різних за величиною парціальних тисків молекулярного та атомарного кисню.

На основі отриманих даних, що характеризують процес дисоціації оксидів у газоподібному стані, є можливість проводити якісний та кількісний аналіз газової фази при електродуговому зварюванні під флюсом.

Література

1. Автоматическая электродуговая сварка // Под ред. Е.О.Патона. М.: Машгиз, 1953. – 396 с.
2. В.В. Подгаецкий, И.И. Люборец. Сварочные флюсы // Киев: Техніка, 1984. – 167 с.
3. В.В. Подгаецкий, В.Г. Кузменко. Сварочные шлаки // Киев. – Наукова думка, 1988. – 255 с.
4. Сварочные материалы для дуговой сварки: Справочное пособие: В 2-х т. Т.1. Защитные газы и сварочные флюсы // Под ред. Н.Н. Потапова. – М.: Машиностроение, 1989. – 544 с.
5. А.А. Буки. Моделирование физико-химических процессов дуговой сварки // М.: Машиностроение, 1991. – 287 с.
6. И.И. Фрумин. Автоматическая электродуговая наплавка // Харьков: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1961. – 422 с.
7. И.К. Походня, Б.А. Костенко. Плавление электродного металла и взаимодействие его со шлаком при сварке под флюсом // Автоматическая сварка, 1965. – № 10.
8. Л.А. Жданов. Современные представления о физико-химической модели электродуговой сварки под флюсом. ЧАСТЬ 1. Существующие схемы электродуговой сварки под флюсом // Технологические системы, 2007. – № 4. – С. 75–86.
9. Л.А. Жданов. Современные представления о физико-химической модели электродуговой сварки под флюсом. Часть 2. Экспериментальные исследования реакционной зоны при электродуговой сварке под флюсом // Технологические системы, 2008. – № 1. – С. 38–45.
10. В.И. Дятлов. Особенности металлургических процессов при сварке под флюсом // В кн.: Сборник трудов, посвященных 80-летию со дня рождения и 55-летию научной деятельности акад.



- Е.О. Патона. Киев. Изд-во АН УССР, 1951. — С. 261–268.
11. *И.К. Походня, В.В. Головки, Д.М. Кушнерев, Швацко В.И.* Оценка окислительной способности керамических флюсов // Автоматическая сварка, 1990. — № 2. — С. 45–48.
12. *А.М. Сливинский, Л.А. Жданов.* Влияние углерода на металлургические процессы при электродуговой наплавке под флюсом // Сборник научных трудов Украинского государственного морского технического университета. — Николаев, 1999. — № 6(366). — С. 26–35.
13. *Л.А. Жданов, А.М. Сливинский.* Роль углерода в формировании газовой фазы при сварке под флюсом. // Сварка под флюсом сегодня и завтра. — Тезисы докладов международного научно-технического семинара. — Запорожье, 1998. — С. 13–15.
14. *Топ Н.* Physical properties of plasma-MIG welding arc // Journal Physics: D. Applied Physics, 1975. N 8. — P. 922–933.
15. *Б.Н. Бороненков, А.М. Саламатов.* Прогнозирование химического состава металла шва при дуговой сварке методом математического моделирования процессов взаимодействия металла, шлака и газа. Свердловск, 1982. — 50 с.
16. *Б.Н. Бороненков А.М. Саламатов.* Расчет равновесия между многокомпонентным металлом и шлаком при сварке под слоем флюса // Автоматическая сварка, 1984. — № 7. — С. 19–23.
17. *Б.Н. Бороненков, А.М. Саламатов.* Расчетная оценка кинетики взаимодействия многокомпонентного металла и шлака при сварке под флюсом // Автомат. сварка, 1985. — № 8. — С. 19–24.
19. *Н. Thier:* IIW Doc., XII-802-83, 1983.
20. *Н. Thier and R. Killing:* Schweissen Schneiden, Sept. 1982, pp. E174–E176.
21. *P. Kanjilal, T.K. Pal, S.K. Majumdar.* Prediction of Element Transfer in Submerged Arc Welding. Welding Journal/ № 86 May 2007. S. 135–146.
22. *C.S. Chai and T.W. Eagar.* Slag-metal Equilibrium During Submerged Arc Welding., Metall. Trans., 12B(3), 539–547, 1981.
23. *Ю.Зеке.* Возможности количественной оценки металлургических характеристик флюсов. в сборнике "Флюсы и шлаки." Материалы международного семинара. Никополь, 1974. Издательство "Наукова думка" Киев, 1975. — С. 3–23.
24. *Л.А. Жданов.* Металлургическое влияние шлаков с повышенным содержанием оксидов титана и магния на металл шва при электродуговой сварке под флюсом (система $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3-MgO$). // Технологические системы, 2007. — № 4. — С. 75–86.
25. *В.В. Головки.* Взаимодействие металла со шлаком при сварке под агломерированными флюсами низколегированных сталей // Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук. Киев 2006.
26. *А.А. Байков.* Сборник трудов Т. II. — М.: Изд-во АН СССР, 1948. — С. 531–536.
27. *И.С. Куликов.* Термическая диссоциация соединений // изд. М.: Металлургия, 1966. — 251 с.
28. *И.С. Куликов.* Термическая диссоциация соединений // 2-е изд. М.: Металлургия, 1969. — 574 с.
29. *И.С. Куликов.* Термодинамика оксидов. Справочник. — М.: Металлургия, 1986. — 342 с.
30. *И.С. Куликов, С.Т. Ростовцев, Э.Н. Григорьев.* Физико-химические основы процессов восстановления окислов. — М.: Изд-во "Наука", 1978.
31. *Казачков Е.А.* Расчеты по теории металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1988. — 288 с.
32. *С.И. Ростовцев.* Теория металлургических процессов. 2-е изд. М., Metallurgizdat.
33. *Волький А.Н. Сергеевская Б.М.* Теория металлургических процессов. — М.: "Металлургия", 1968. — 344 с.
34. *G.Tybus, Farbige Zeitlupenaufnahmen zur Beobachtung des Schweißbades beim UP-Schweissen, "Schweissentechnik", Berlin, № 3, 1957.*
35. *П.Г. Гребельник.* Рентгеноисследование процесса автоматической сварки под флюсом, "Автоматическая сварка", 1950. — № 6. — С. 18–29.
36. *U. Mitra and T.W. Eagar* Slag-Metal Reactions During Welding — Part I: Evaluation and Reassessment of Existing Theories," Metallurgical Transactions., 22B(2), 65–71. 1991.
37. *А.С. Плешанов, С.Г. Зайцев.* Состав, термодинамические и газодинамические свойства углекислого газа. — М.: "Металлургия", 1968.
38. *Термодинамические константы идеальных веществ.* Справочник / под ред. В.П.Глушко Издательство АН СССР, 1962.
39. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ.* Отв. Ред. В. П. Глушко. В 2-х т. — М.: Изд-во АН СССР, 1969. Авт. Л.В. Гурвич, Г.А. Хачкурузов, В.А. Медведев и др.
40. *Краткий справочник физико-химических свойств величин.* / 9-е издание / Под ред. А.А. Радвеля и А.М. Пономарёвой. — СПб.: Спец. Литература, 1998.
41. *В.А. Григорян* и др. Физико-химический расчёт электросталеплавильных процессов. — М., 1982.
42. *Д.Ф. Элиот, М. Глейзер.* Термохимия сталеплавильных процессов. — М.: Наука. Металлургия, 1969.
43. *К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов, нитридов. — М.: Металлургия, 1965. — С. 46–69.
44. *В.А. Репин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит.* "Термодинамические свойства веществ". Ленинградское отделение, издательство "Химия", 1977. — 860 с.

45. *Сурис А.Л.* Термодинамика высокометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1985. — 380 с.

46. *Морачевский А.Г., Сладков И.В.* Термодинамические расчёты в металлургии Справочник, М.: Металлургия, 1963. — 280 с.

47. *Готвянский Ю.Я.* Фізико-хімічні та металургійні основи виробництва металів. — М.: Металлургия, 1996. — 680 с.

48. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., and Nuttall R.L.* The NBS Tables of Chemical of Chemical Thermodynamic Properties, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 11, Suppl. 2, 1982.

49. *Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R., Frurip D.J., McDonald R.A., and Syverud A.N.* JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1, 1985.

50. *Daubert T.E., Danner R.P., Sibul H.M., and Stebbins C.C.* Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds: Data Compilation, extant 1994 (core with 4 supplements), Taylor & Francis, Bristol, PA.

51. *Pedley J.B.* Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamic Research Center, Texas A & M University, College Station, TX, 1994.

52. *Gurvich L.V., Veyts I.V., and Alcock C.B.* Thermodynamic Properties of Individual Substances, Fourth Edition, Vol. 1, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.

53. *Gurvich L.V., Veyts I.V., and Alcock C.B.* Thermodynamic Properties of Individual Substances, Fourth Edition, Vol. 3, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.