

Effect of TiO₂ on crystallization of silicate glass containing EAF dust

H.S. Kim, W.H. Kim, K.D. Kim and S.G. Kang[†]

Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received April 14, 2008)

(Accepted June 13, 2008)

Abstract Microstructure of glass-ceramics obtained by heat treating silicate glass containing 50 wt% electric arc furnace dust (EAF dust) and nucleation agents were observed. The crystallization temperature, T_c of glassy specimen measured around 850°C from different thermal analysis, so the heat treatment condition to obtain glass-ceramic specimen was selected as 950°C/15 hr. The nucleation agent, TiO₂ showed the superior effect on enhancing franklinite crystal growth which has stronger mechanical properties and more durable chemical resistance than willemite phase. Some specimens containing TiO₂ had the augite crystal phase and increasing TiO₂ amount decreased a fraction of willemite and increased a franklinite. Especially, the specimen with 5 wt% TiO₂ showed no willemite crystal phase and 1~2 μm franklinite crystals dispersed uniformly in glassy matrix. Also, the specimens containing 5 wt% TiO₂ mixed with Fe₂O₃ showed a dendrite-shaped franklinite crystals caused by coalescence of small crystallites.

Key words Crystallization, TiO₂, Nucleation agent, Glass-ceramics, EAF dust, Franklinite, Willemite, Dendrite

전기로 제강 더스트가 포함된 규산염계 유리의 결정화에 미치는 TiO₂ 영향

김환식, 김우형, 김강덕, 강승구[†]

경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학전공, 수원, 442-760

(2008년 4월 14일 접수)

(2008년 6월 13일 심사완료)

요약 제강분진(EAF dust, 이하 더스트) 50 wt%와 핵형성제를 함유한 규산염계 유리 시편을 열처리하여 결정화 시킨 후 미세구조를 관찰하였다. 제조된 유리의 DTA 분석결과 결정화온도(T_c)는 850°C 부근이었으며 이로부터 열처리 조건을 950°C/15 hr로 정하였다. 핵형성제 TiO₂는 Fe₂O₃나 Cr₂O₃에 비해 기계적 특성 및 화학적 내구성이 willemite 결정보다 우수한 franklinite 결정상의 성장을 시키는 효과가 탁월하였다. TiO₂가 첨가된 일부 결정화 유리 시편에서 augite 결정상이 관찰되었으며, 첨가량이 증가할수록 willemite 결정상은 줄어들고 franklinite 결정상은 증가하였다. 특히 5 wt% 첨가된 시편은 willemite 결정상이 나타나지 않았으며 1~2 μm 크기의 franklinite 결정상이 유리 모상내에 고르게 분포되어 있었다. 또한 TiO₂가 5 wt% 첨가된 시편에 Fe₂O₃를 첨가하면 franklinite 결정상들이 더욱 성장하여 서로 합체됨으로서 수지상 모양의 결정상을 나타내었다.

1. 서론

고철을 주원료로 하여 강을 생산하는 전기로 제강법은 그 용해과정에서 고철 소비량 대비 약 1.5 wt%의 분진을 발생시키는데, 이 분진을 다른 종류의 분진과 구별해서 전기로제강분진, EAFD(Electric Arc Furnace Dust; 이하 더스트라 칭함)라고 한다. 더스트는 현재 거의 전량 매립에 의하여 폐기 처분되고 있는 실정이지만[1, 2], Pb, Cd, Cr 등 유해한 중금속을 다량 함유하고 있어 안

정화 처리가 매우 중요하다[3].

최근 EAF 더스트를 습식법으로 안정화시키는 메카니즘[4-6] 연구와 이로부터 점토와 혼합 소결하여 건축 자재로 제품화 시키는 순환자원 공정개발에 관한 연구가 [7, 8] 활발히 진행되어 실용화되고 있다. 한편 더스트를 유리 프리트(glass frit)와 혼합, 용융하여 유리화 시킨 후 열처리하여 결정화시킴으로써 고강도의 결정화유리(glass-ceramic) 제품을 제조하는 연구도 활발히 진행되고 있다[9, 10]. Kim 등은 EAF 더스트가 포함된 유리를 결정화 시키면 willemite와 franklinite가 생성되며, 그 결과 중금속 용출량이 현저히 감소됨을 보였으며 또한 그 중 franklinite의 화학적 내구성과 기계적 강도가 더 우수하므로 willemite상 형성을 억제하고 franklinite 형

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9767

Fax: +82-31-244-8241

E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

성을 촉진할 필요가 있다고 발표 하였다[11-13].

본 실험에서는 더스트를 규산염계 유리 프리트 및 핵형성촉진제와 함께 용융하여 유리화 시킨 후 이를 다시 열처리하여 결정화시키는 과정에서, willemite 결정상을 억제하고, franklinite 결정성장을 향상시키는 공정조건 및 최적의 핵형성 촉진제를 찾고자 하였다. 이를 위해 결정화시편의 결정상 및 미세구조 변화를 XRD 및 SEM을 이용하여 분석하고 동시에 결정상에 대한 성분 mapping을 통하여 모상 및 결정입자에 대한 성분 분포를 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 ZnO가 32.8 wt%, Fe₂O₃가 24.6 wt% 함유된 더스트와 SiO₂를 주성분으로 하는 규산염계 유리 프리트(이하 프리트)를 원료로 사용하였으며 핵형성 촉진제로 Fe₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂를 선정 첨가하였다. 더스트, 프리트 그리고 유리 시편의 조성을 Table 1에 나타내었다. 시편 이름에서 G는 유리, T는 TiO₂ 그리고 마지막에 위치한 숫자는 TiO₂ 첨가량(wt%)를 각각 의미한다. 유리시편은 더스트와 프리트를 중량비 1:1로 혼합하여 제조하였다. 배치(batch)의 혼합공정은 3차 증류수를 사용해 24시간 동안 습식볼밀을 통하여 행하였다. 혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 전기로에서 7°C/min 속도로 승온시켜 1350°C에서 1시간 동안 용융한 후 공기 중에서 스테인리스 강판에 부어 유리시편을 제조하였다. G-T0 시편을 45 μm로 분쇄한 후 DTA/TG(Differential Thermal Analysis/Thermogravimetric Analysis; STA 409 C/CD, Netzsch Co.) 분석을 행하여 유리의 열적 거동을 고찰하였다. 결정화유리시편은 4.0 mm 크기의 유리시편들을 알루미늄 기판에 올려놓고 전기로에서 7°C/min 속도로 승온시켜 950°C에서 15시간 동안 열처리하여 제조하였다. 제조된 유리 및 결정화 유리의 결정상 분석은 XRD(X-ray Diffractometer; D/MAX-C, Rigaku Co.)를 사용하여 5°C/min 속도로 2θ = 20~70° 범위에서 측정하였다. 시편의 미세구조는 FESEM(Field Emission

Scanning Electron Microscope; JSM-6500F, JEOL Co.)을 통하여 관찰하였고 결정상의 성분 mapping 분석은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy; Oxford EDS 7557, Oxford Co.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DTA 분석

유리시편의 열적거동 특성을 확인하기 위하여 더스트와 프리트가 중량비 1:1로 혼합된 배치(batch)로부터 제조된 G-T0 유리시편에 대하여 DTA/TG 분석을 행하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 600°C 부근에서 나타나는 흡열피크(△)는 유리전이온도(T_g)를 나타내고, 850°C 부근에서는 무게감량과 함께 결정화온도(T_c)를 나타내는 발열피크(▼)가 나타났다. 일반적으로 결정화 유리를 제조할 때에는 핵생성단계와 결정성장단계로 두 과정을 거치지만[14, 15] 본 실험에서는 유리를 결정화시킬 때 충분한 열에너지를 공급하기 위하여 DTA 분석에서 얻어진 결정화온도 850°C 보다 100°C를 높은 950°C로 열처리 온도를 한 단계로 정하였다.

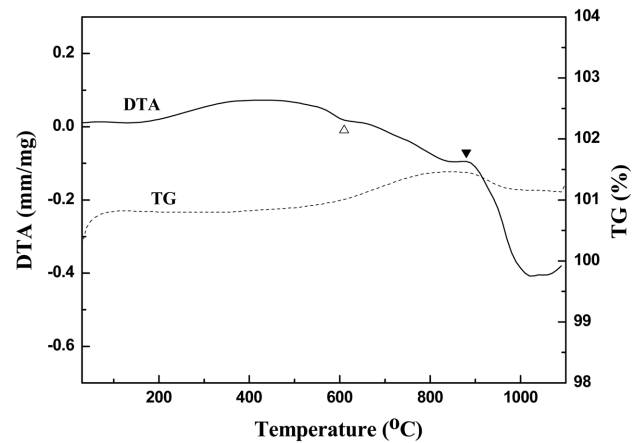


Fig. 1. DTA/TG curve of G-T1 specimen (△ = Glass transition temperature, T_g; ▼ = Crystallization temperature, T_c).

Table 1

Compositions of glass frit, EAF dust and specimens

(wt%)

| | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | CaO | Al ₂ O ₃ | ZnO | K ₂ O | MgO | BaO | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | MnO | Fe ₂ O ₃ | PbO | SO ₃ | Ig. loss |
|-------|------------------|-------------------------------|-------------------|------|--------------------------------|------|------------------|-----|-----|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|-----------------|----------|
| Dust | 3.6 | - | 3.5 | 5.0 | 1.5 | 32.8 | 2.5 | 3.2 | - | 0.1 | 0.3 | 0.3 | 2.4 | 24.6 | 2.6 | 3.4 | 14.2 |
| Frit | 58.3 | 6.1 | 2.4 | 10.6 | 6.7 | 7.9 | 4.3 | 0.8 | 2.9 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| G-T0* | 31.0 | 3.1 | 3.0 | 7.8 | 4.1 | 20.4 | 3.4 | 2.0 | 1.5 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 1.2 | 12.3 | 1.3 | 1.7 | 7.1 |
| G-T1 | 30.6 | 3.0 | 2.9 | 7.7 | 4.1 | 20.1 | 3.4 | 2.0 | 1.4 | 1.0 | 0.1 | 0.1 | 1.2 | 12.2 | 1.3 | 1.7 | 7.0 |
| G-T3 | 30.0 | 3.0 | 2.9 | 7.6 | 4.0 | 19.8 | 3.3 | 1.9 | 1.4 | 3.0 | 0.1 | 0.1 | 1.2 | 11.9 | 1.3 | 1.7 | 6.9 |
| G-T5 | 29.5 | 2.9 | 2.8 | 7.4 | 3.9 | 19.4 | 3.2 | 1.9 | 1.4 | 4.8 | 0.1 | 0.1 | 1.1 | 11.7 | 1.2 | 1.6 | 6.8 |

*G = glass; T = TiO₂; the rear number = weight % TiO₂.

Table 2
Properties of generable oxide crystal phases from a batch composing of major elements, Zn, Fe, Si and Ca

| Mineral name | Composition | Crystal structure | Specific gravity | Mohs hardness | Chemical durability |
|--------------|---|-------------------------|------------------|---------------|--|
| Franklinite | (Zn,Fe ²⁺)Fe ₂ O ₄ | Isometric-hexoctahedral | 5.1 | 6 | - insoluble in dilute acid and alkali - soluble in concentrated HCl |
| Willemite | Zn ₂ SiO ₄ | Trigonal-rhombohedral | 4.1 | 5.5 | - soluble in acid |
| Diopside | CaMgSi ₂ O ₆ | Monoclinic | 3.4 | 6 | - insoluble in HCl |
| Augite | (Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al) ₂ O ₆ | | | 6.5 | |
| Pigeonite | (Mg,Fe ²⁺ ,Ca)(Mg,Fe ²⁺)Si ₂ O ₆ | | | 6 | |

3.2. X-ray diffraction 분석

프리프트와 더스트가 혼합된 유리를 결정화 시킬 때 생성 가능한 상들과 그 특성[16]을 Table 2에 나타내었다. 본 실험에서의 주성분은 Zn, Fe, Si, Ca 이기 때문에 생성 가능한 결정상들은 franklinite, willemite, diopside, augite 그리고 pigeonite 등이다. 이 중에서 본 실험에서는 franklinite, willemite 그리고 augite가 생성되었다. Table 2에 의하면 생성된 결정상에서 willemite 결정상은 franklinite 및 augite 결정상에 비해 화학적 내구성 및 경도가 약하다. 따라서 물리, 화학적 특성을 향상시키기 위해서는 willemite 결정상을 억제하고, franklinite 및 augite 결정상을 많이 생성시키는 것이 유리하고, 이를 위해서는 최적의 핵형성 촉진제를 찾는 것이 필요하다.

우선 핵형성 촉진제로서 Fe₂O₃, Cr₂O₃ 그리고 TiO₂를 선정하였다. 50 wt%의 더스트가 함유된 유리에 여러 종류의 핵형성제를 첨가하고 열처리된 시편에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 2~4에 나타내었다. 핵형성제로 Fe₂O₃를 첨가한 경우(Fig. 2) 모든 시편에서 주상은 spinel 구조의 franklinite 결정상으로 나타나지만 Fe₂O₃의 첨가량이

늘어남에 따라 willemite 결정상도 함께 증가되는 것을 알 수 있다. Fig. 2에 나타낸 시편 이름에서 X는 결정화 시편, F는 Fe₂O₃, 그리고 맨 뒤의 숫자는 Fe₂O₃의 첨가량(wt%)를 각각 의미한다. 핵형성제로 Cr₂O₃가 첨가된 경우의 XRD 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 그림에 표시된 시편 이름에서 C는 Cr₂O₃를 의미한다. Cr₂O₃가 첨가된 결정화 시편에서 주상은 franklinite 결정상으로 Fe₂O₃ 경우와 유사하였지만, Cr₂O₃의 첨가량이 늘어나면 willemite 결정상의 피크가 줄어드는 경향을 보였다. 단 Cr₂O₃가 5 wt%까지 첨가되어도 willemite 결정상이 완전 소멸되지는 않는다. 핵형성제로 TiO₂를 첨가한 경우의 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 결정화 시편에서 franklinite가 주결정상으로 나타났으며, TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 willemite 상이 감소하였고, TiO₂ 첨가량이 5 wt%인 경우 willemite 결정상이 완전히 소멸되었고 동시에 franklinite 결정상의 피크가 현저하게 증가하였다. 이는 열처리 과정에서 TiO₂가 FeO 및 ZnO와는 반응을 하지만 SiO₂와는 반응이 일어나지 않기 때문으로 사료되며 이로부터 본 연구 조성계에서는 Fe₂O₃, Cr₂O₃ 그리고 TiO₂ 중에서 TiO₂가 최적의 핵형성제로 확인되었다.

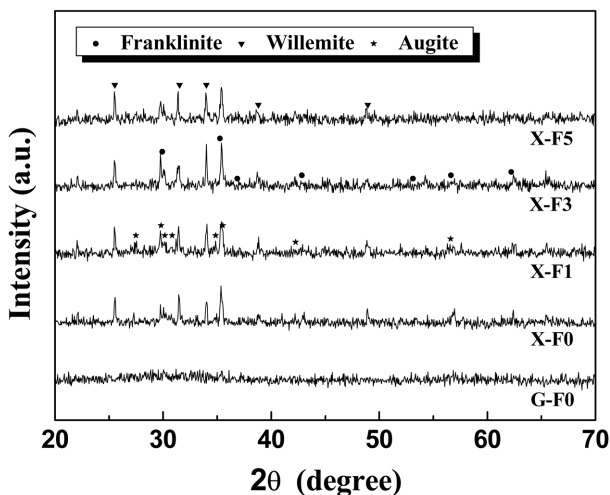


Fig. 2. XRD patterns of the glass-ceramics containing various Fe₂O₃ content. For the specimen ID, the G = glass, X = glass-ceramics, F = Fe₂O₃ and the rear number = weight % Fe₂O₃.

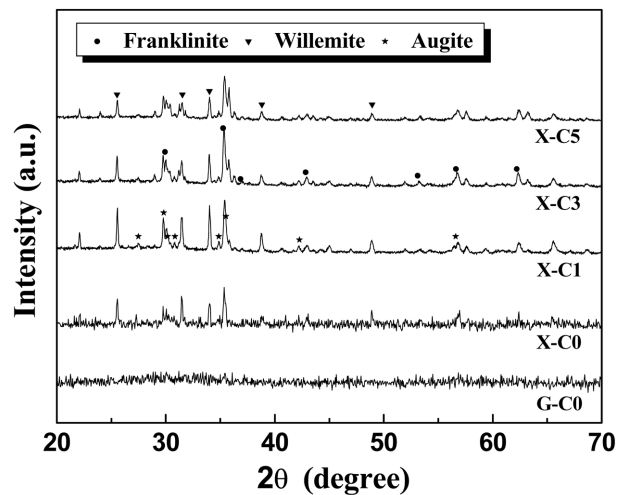


Fig. 3. XRD patterns of the glass-ceramics containing various Cr₂O₃ content. For the specimen ID, the G = glass, X = glass-ceramics, C = Cr₂O₃ and the rear number = weight % Cr₂O₃.

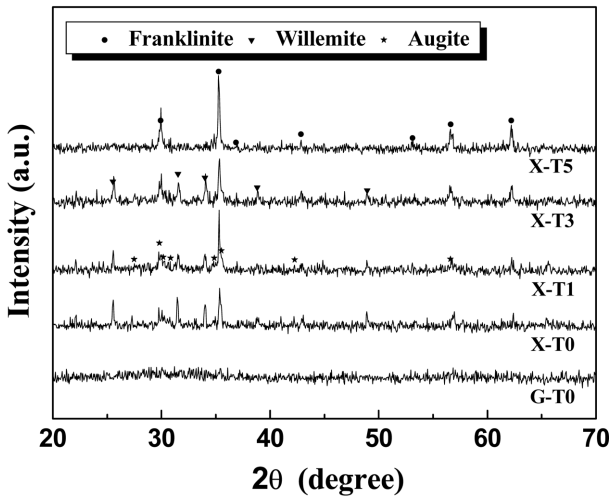


Fig. 4. XRD patterns of the glass-ceramics containing various TiO₂ content. For the specimen ID, the G = glass, X = glass-ceramics, T = TiO₂ and the rear number = weight % TiO₂.

3.3. 미세구조 관찰

TiO₂가 1% 첨가된 결정화 시편을 절단한 뒤 연마한 시편의 미세구조(Fig. 5)를 관찰한 결과, 2~10 μm의 다양한 결정입자들이 성장된 것을 알 수 있었다. 본 시편에 대한 XRD 결과(Fig. 4)로부터 결정입자들은 augite,

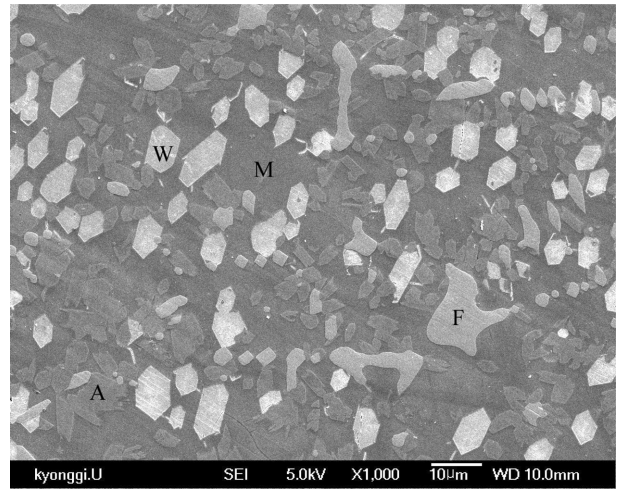


Fig. 5. Microstructure of the polished surface for X-T1.

willemite, franklinite의 3가지 종류로 구성되어 있음을 알 수 있다. 본 시편에 존재하는 유리 matrix 및 3가지 결정상에 대한 EDS 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에 표시된 M 부분에 대한 EDS 결과[Fig. 6(a)]은 Si와 O를 주성분으로 하고 Zn, Fe, Ca, K 등의 수식제 성분이 포함되어 있어 비정질임을 알 수 있다. Fig. 5 미세구조에서 어두운 회색을 띠는 A 부분에 대한 EDS

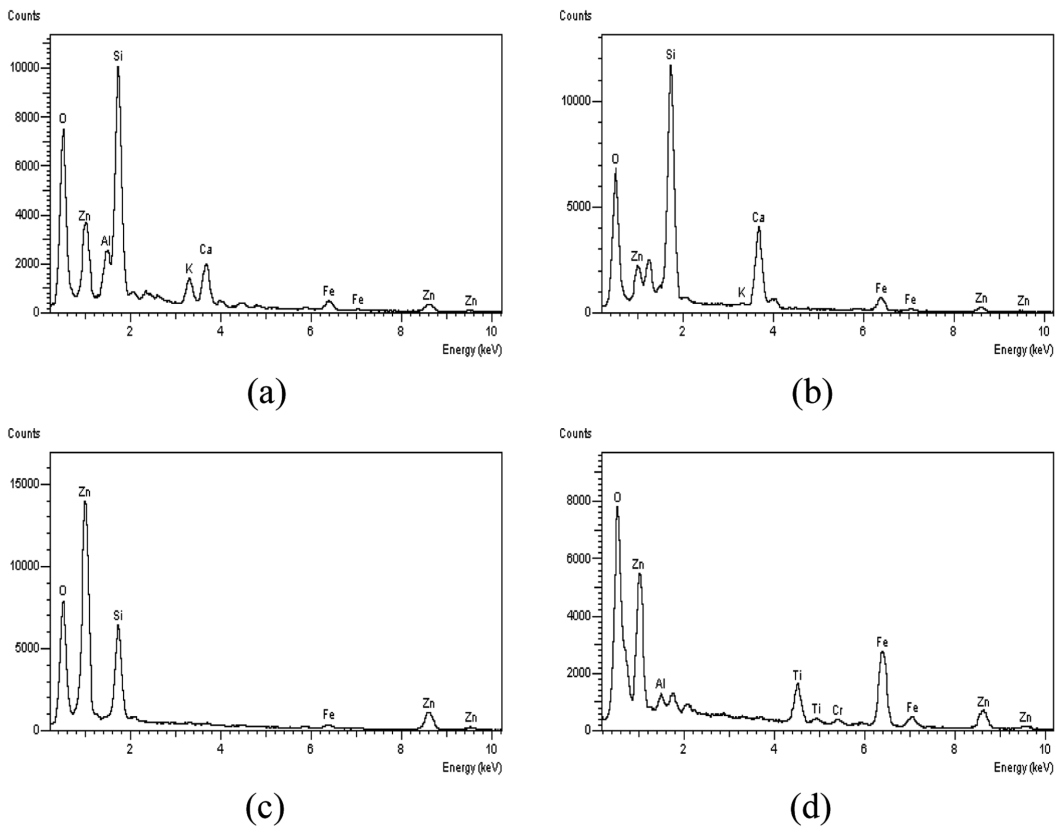


Fig. 6. EDS results of the X-T1 shown in Fig. 5; (a) part M, (b) part A, (c) part W and (d) part F.

결과[Fig. 6(b)]는 Zn 피크가 약하고 Si와 Ca 피크가 강한 것으로 나타나 augite(CaFeSi₂O₆) 결정상임을 알 수 있다. 또한 연마 흔적이 남아있는 흰색의 W 부분에 대한 EDS 결과[Fig. 6(c)]에서 Zn 피크가 강하게 나타남으로서 willemite(Zn₂SiO₄) 결정상으로 확인되었다. 마지막으로 밝은 회색을 띤 F 부분의 EDS 결과[Fig. 6(d)]에 강한 Fe 피크가 나타났으며 이로부터 F 결정입자는 franklinite(ZnFe₂O₄)상으로 판단된다. 또한 F 입자에는 Ti 성분도 상당히 포함이 되어 있어 franklinite 결정이 성장함에 있어 TiO₂가 촉진제 역할을 하였음을 확인할 수 있다.

결정화 유리에 첨가된 TiO₂의 양에 따른 미세구조 변화를 Fig. 7에 나타내었다. TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 franklinite 결정상은 증가하고, willemite 결정상은 감소하는 경향을 보인다. 특히 TiO₂가 5 wt% 첨가된 시편에서는 willemite 결정상은 나타나지 않았으며 동시에 1~2 μm의 franklinite 결정상이 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다. Franklinite 결정의 화학적 내구성 및 기계적 특성이 willemite 결정에 비해 우수함으로

(Table 2), TiO₂ 5% 첨가된 결정화 유리의 물리, 화학적 특성이 다른 시편에 비해 더 우수할 것으로 판단된다.

핵형성제의 혼합효과를 보기 위해 여러 조합으로 실험을 수행하였다. 그중에서 가장 극적인 효과를 보인 시편에 대한 미세구조 변화를 Fig. 8에 나타내었다. TiO₂가 5 wt% 그리고 Fe₂O₃가 1 또는 5 wt% 첨가된 결정화 유리 시편에서는 1~2 μm의 franklinite 결정 입자들이 성장하여 서로 합체되어 전체적으로 수지상(dendrite) 형태로 성장된 것을 관찰할 수 있었다. 또한 Fe₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 franklinite 결정상의 분율도 함께 증가됨을 알 수 있다. Fig. 8에 나타낸 시편의 일부분에 대한 성분 mapping 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 결정상이 존재하지 않는 부분은 Si를 주성분으로 하는 유리 matrix임을 알 수 있다. Fe와 Zn로 이루어져 있는 입자는 franklinite(ZnFe₂O₄) 결정상임을 알 수 있으며 Ti 성분도 같이 존재하여 TiO₂가 주 핵형성제로 작용했음을 알 수 있다. 한편 Ca 성분의 분포를 보면 augite 결정상도 함께 존재함을 알 수 있다.

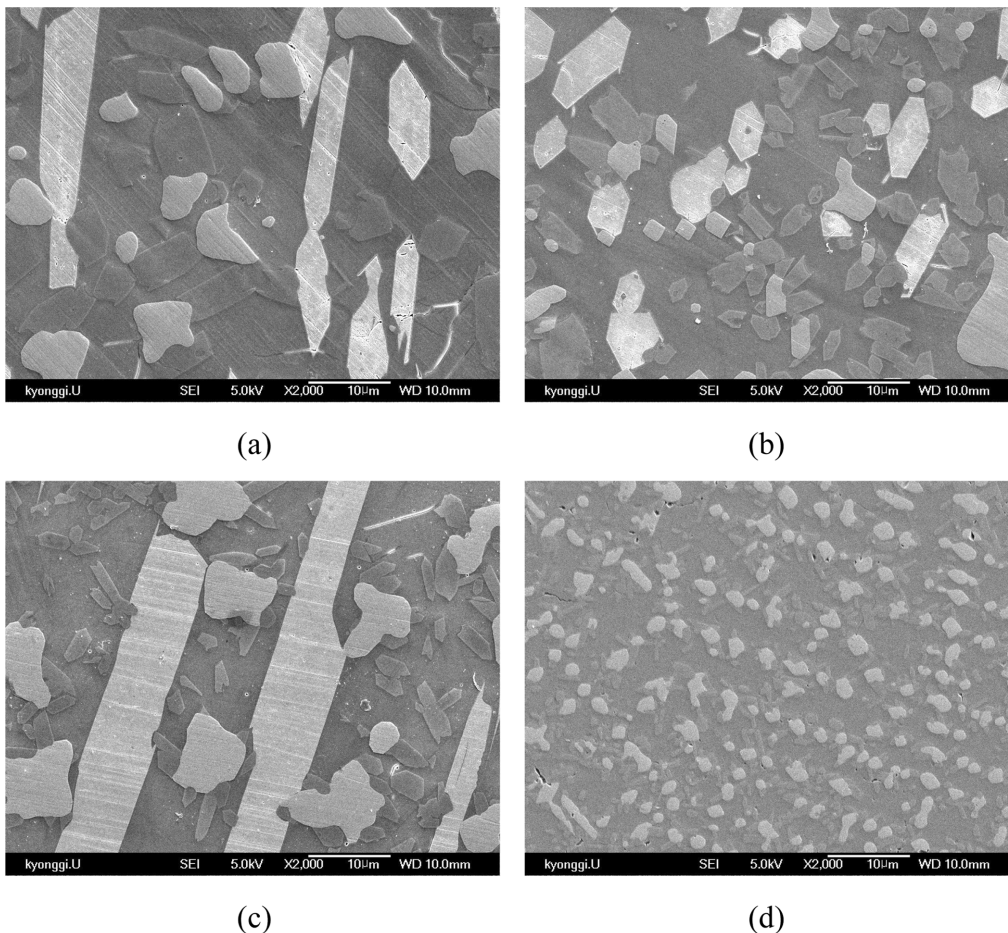


Fig. 7. Microstructure of the polished surface for glass-ceramics containing various TiO₂ content; (a) X-T0, (b) X-T1, (c) X-T3 and (d) X-T5.

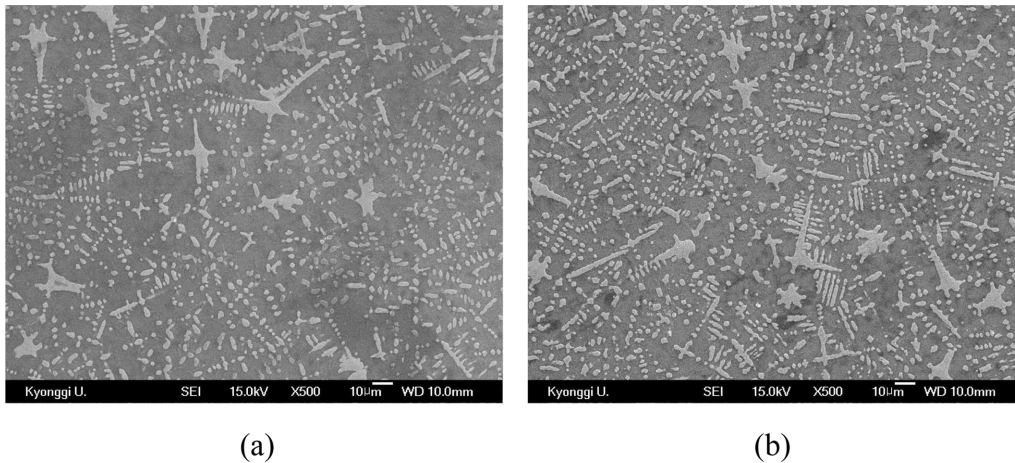


Fig. 8. Microstructure of the polished surface glass-ceramics containing two nucleation agents, TiO_2 and Fe_2O_3 ; (a) X-T5F1 and (d) X-T5F5.

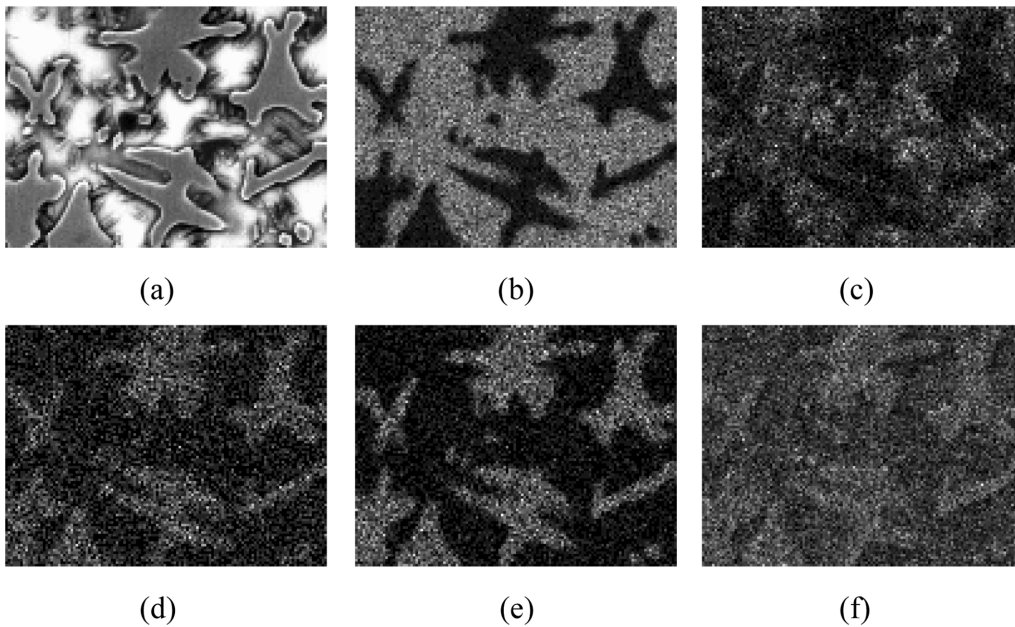


Fig. 9. Element mapping results of the X-T5F5; (a) SEM image, (b) Si, (c) Ca, (d) Ti, (e) Fe and (f) Zn.

4. 결 론

제강분진(EAF dust, 이하 더스트)이 50 wt% 첨가된 규산염계 유리 프리트에 핵형성 촉진제를 첨가한 후 용융하여 유리 시편을 제조하고, 이를 $950^\circ\text{C}/15\text{ h}$ 으로 열처리하여 결정화유리시편을 얻은 후 각 시편들의 결정상의 변화 및 미세구조를 고찰하였다. TiO_2 를 핵형성촉진제로 첨가한 시편은 Fe_2O_3 나 Cr_2O_3 를 첨가했을 때 보다 willemite 결정상의 억제시키고 물리, 화학적으로 더 안정한 franklinite 결정상의 생성을 증가시켰다. TiO_2 가 첨가된 결정화유리에서 발견되는 결정상들은 augite, willemite 그리고 franklinite 이었으며, 첨가량이 증가할수록 willemite 결정상은 줄어들고

franklinite 결정상은 증가하는 경향을 보였다. 특히 5 wt% 첨가된 시편에서 willemite 결정상은 소멸되었으며 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 크기의 franklinite 결정상이 고르게 분포되었다. 또한 TiO_2 가 5 wt% 첨가된 시편에 Fe_2O_3 를 첨가하면 franklinite 결정상들이 더욱 성장하여 서로 합체됨으로서 수지상 모양의 결정상을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2007학년도 경기대학교 학술연구비(연구그룹 연구과제)지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] T.C. Son, "Recycling and soluble problem of EAF dust", Environment VIP Report 33 (1998) 1.
- [2] T. Matsuoka, "New technology for treating electric Arc furnace dust", Iron and Steel Engineer (1991) 37.
- [3] Y.J. Kwon, Y.T. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim, S.G. Kang and J.H. Kim, "Stabilization behavior of heavy metals in the EAF dust-clay body mixtures at various sintering conditions", J. Kor. Ceram. Soc. 39[8] (2002) 728.
- [4] S.G. Kang, K.G. Lee, Y.T. Kim and J.H. Kim, "Physical properties of sintered body for coal fly ash-clay slip of varying dispersion state", J. Kor. Ceram. Soc. 40[7] (2003) 677.
- [5] J.Y. Lee, S.G. Kang, Y.T. Kim, K. Lee and J.H. Kim, "Characterization of colloid interface properties between clay and EAF dust", J. Kor. Cryst. Growth. and Tech. 16[2] (2006) 76.
- [6] J.Y. Lee, S.G. Kang, Y.T. Kim, K. Lee and J.H. Kim, "Leaching and stabilization of the heavy metals with pH in EAF dust-clay system", J. Kor. Cryst. Growth. and Tech. 16[2] (2006) 88.
- [7] Y.J. Kwon, Y.T. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim, S.G. Kang and M.S. Park, "Lightweight aggregate bloating mechanism of clay/incinerated ash/additive system", J. Kor. Ceram. Soc. 38[9] (2001) 811.
- [8] Y.T. Kim, K. Lee, Y.J. Kim, S. Kang, J.H. Kim, and M.S. Park, "Effects of additives and sintering method on the properties of light aggregate prepared from EAF dust/clay", J. Kor. Ceram. Soc. 40[3] (2003) 309.
- [9] M. Pelino, A. Karamanov, P. Piscicella, S. Crisucci and D. Zonetti "Vitrification of electric arc furnace dusts", Waste Management 22 (2002) 945.
- [10] T.W. Cheng, "Effect of additional materials on the properties of glass-ceramic produced from incinerator fly ashes", Chemosphere 56 (2004) 127.
- [11] H.T. Eun, S.G. Kang, Y.T. Kim, K. Lee and J.H. Kim, "Stabilization of heavy metals in glasses containing EAF dust", J. Kor. Ceram. Soc. 41[11] (2004) 851.
- [12] H.S. Kim, S.G. Kang, Y.T. Kim, K. Lee and J.H. Kim, "Heavy metal leaching characteristics of silicate glass containing EAF dust", J. Kor. Ceram. Soc. 43[2] (2006) 136.
- [13] H.S. Kim and S.G. Kang, "Analysis of microstructure for glass-ceramics made of silicate glasses containing EAF dust", J. Kor. Cryst. Growth and Tech. 16[5] (2006) 227.
- [14] Y. Masauki, "Glasses", Translated to Korean by W.H. Kang, *et al.*, Chungmoongak, Korea (2002) p. 34.
- [15] T.W. Cheng and Y.S. Chen, "On formation of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash", Chemosphere 51 (2003) 817.
- [16] E. Bright Wilson, Jr., "Hanbook of Chemistry and Physics 74th Edition", CRC Press, USA (1993) p.4-112,113,137,140.