

CORRELATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE LORS DE LA COMBUSTION DE BOIS HUMIDE

Abdoulaye OUEDRAOGO⁽¹⁾ ; James C. MULLIGAN⁽²⁾ ; J.G. CLELAND⁽³⁾

(1) *Université de Ouagadougou, Département de Physique - 03 BP 7021 Burkina Faso*

(2) *Mechanical and Aerospace Engineering Department,
North Carolina State University, Raleigh, NC 27695 - 7910*

(3) *Research Triangle Institute, Po Box 12194,
Research Triangle Park NC 27709 - 2194*

(Reçu le 10 décembre 1998 - Révisé le 27 février 1999)

Summary : A shrinking core model of the combustion of individual chunkwood and particle wood elements is developed and validated by comparison with literature data. The model is formulated on the physical evidence that large wood specimens inserted into a hot environment lose weight mostly over a relatively thin outside layer, while the interior (core) remains relatively undisturbed. The modeling of the complete process requires the correlation of a turbulent mass transfer coefficient which includes the effects of transpiration of volatilized organic compounds and moisture, geometry, and shrinking radius. The fuel element burnout time is shown to be a function of fuel properties, moisture content and size. Drier and smaller elements burn faster while moisture is shown to slow the shrinking rate due to the cooling effects of transpiration and the latent heat of evaporation.

Key words : Wood, Combustion, Shrinking Core, mass transfer

Nomenclature

- A Surface extérieure (m^2)
- b Paramètre de "soufflerie"
- bc Epaisseur de la couche de charbon (m)
- C Concentration de l'oxygène (kg/m^3)
- C_{pj} Capacité calorifique spécifique du composé j ($kJ/kg^\circ K$)
- D Diffusivité molaire (m^2/s)
- h Coefficient de transfert de chaleur ($kJ/m^2s^\circ K$)
- h_D Coefficient de transfert de masse avec effet de soufflerie (m/s)
- h_D^* Coefficient de transfert de masse sans effet de soufflerie (m/s)
- h_e Enthalpie spécifique de changement de phase de l'eau (kJ/kg)
- h_v Enthalpie spécifique de changement de phase de la matière cellulosique (kJ/kg)
- H_j Enthalpie de combustion du composé j (kJ/kg)
- K_c Conductivité thermique du charbon ($kW/m^\circ K$)
- K_p Constante de vitesse (m/s)
- m Masse (kg)
- \dot{m} Vitesse de perte de masse (kg/s)
- m'' Flux de perte de masse (kg/sm^2)
- R Rayon extérieur (m)
- R_0 Rayon initial (m)
- te Teneur en eau (%)
- V Vitesse (m/s), volume (m^3)

Grandeurs sans dimension

R_{eD}	Nombre de Reynolds
R_{ex}	Nombre de Reynolds
d	Densité du bois
St	Nombre de Stanton
S_{10}	Nombre de Stanton sans effet de soufflerie

lettres Grecques

α	Fraction des gaz volatiles qui brûle de manière incomplète
β	Rapport des enthalpies de combustion de CO et de CO ₂
ϵ	Fraction massique
ρ	Masse volumique (kg/m ³)

Indices

c	Charbon
e	Eau
i	Ambiant, (c,v,e)
s	Surface
v	Vierge
∞	Assez éloigné de la surface du bois

I - INTRODUCTION

Les premières théories de combustion de bois ont concerné essentiellement des échantillons de bois sec de très petites dimensions [1]. La formulation des modèles de décomposition était basée sur la réaction de premier ordre d'Arrhenius tandis que la température était obtenue comme solution de l'équation classique de la conduction de la chaleur. Il a été prouvé ces dernières années cependant que cette approche représentait une simplification du phénomène physique surtout lorsqu'il s'agit de bois humide de diamètre relativement grand. En effet, lorsque les couches externes du combustible sont exposées à un flux de chaleur, le solide s'échauffe d'abord suivant la loi de la pure conduction en régime variable. Quand la surface atteint une certaine température, le phénomène de pyrolyse commence avec la formation d'une couche de charbon et la libération de gaz volatiles. A un certain stade du processus, des fissures se forment d'abord à la surface puis se propagent ensuite à l'intérieur du combustible solide. Une portion des premiers gaz volatiles libérés s'écoulent à l'intérieur de ces fissures qui deviennent ainsi le siège de réactions secondaires et d'échanges thermiques. Dans la partie non fissurée au contraire, les gaz volatiles sont enfermés dans des poches ; ce qui a pour effet d'augmenter la pression interne du bois. L'expérience montre également qu'une portion de la vapeur est entraînée à l'intérieur où elle se condense éventuellement puis se revaporise au fur et à mesure que le front de la pyrolyse avance.

Comme on le voit donc, le phénomène est extrêmement complexe. De nos jours, les modèles de combustion de bois en plus de la réaction de décomposition d'Arrhenius prennent en compte les phénomènes de diffusion et de conduction en régime variable, la convection interne de la vapeur d'eau et des gaz volatiles, les sources et les échanges thermiques par radiation. Contrairement donc aux premiers modèles, il est courant à l'heure actuelle de voir des modèles de pyrolyse et de combustion de bois être formulés uniquement sur la base des phénomènes de transfert de masse et de chaleur. Le modèle que nous présentons est basé sur cette approche. Il tire sa substance du concept de rétrécissement de corps solide. Ce concept a déjà été utilisé [2,3] mais nous nous

proposons ici de l'approfondir d'avantage par la corrélation du coefficient total de transfert de masse.

Le travail est divisé en trois grandes parties. Dans la première nous présentons une formulation plus complète du concept de rétrécissement de corps, dans la deuxième partie nous établissons explicitement l'expression du coefficient de transfert de masse et finalement nous comparons nos résultats à ceux de la littérature.

II - LE MODELE DE RETRECISSEMENT DE CORPS

L'expérience montre [4] que lorsque du bois humide de dimension relativement grande est introduit dans un foyer, il perd de la matière le long des couches externes tandis que l'intérieur reste encore du bois vierge. Les pertes de matière du combustible sont dues d'abord aux phénomènes de transpiration de la vapeur d'eau et des gaz volatiles qui en s'échappant laissent derrière une couche de charbon qui se désintègre progressivement par la suite lors de la combustion. La décomposition et la combustion de matière cellulosique humide et de grande dimension ne sont donc ni des phénomènes physiques instantanés ni concomitants. Ils forment deux fronts distincts se déplaçant l'un après l'autre. Premièrement, le front de la décomposition ou pyrolyse qui a lieu en atmosphère inerte est dû à une accumulation et propagation de chaleur par conduction et convection. Ce processus s'accompagne de la propagation d'une onde de pyrolyse suivie de la vaporisation de l'eau, de la libération de gaz volatiles et de la formation de charbon. Deuxièmement, le front de la combustion hétérogène du charbon de bois dont la vitesse est essentiellement fonction de la vitesse à laquelle l'oxydant (l'oxygène de l'air) atteint le réactant. Le coefficient de transfert de masse que nous allons formuler doit donc contrairement à celui utilisé dans les publications précédentes [3] prendre en compte les phénomènes de transpirations puisque ceux-ci modifient constamment les caractéristiques de la combustion. Pour établir notre modèle, considérons l'élément de combustible de la figure 1 où du bois vierge de rayon R est entouré par une couche de charbon d'épaisseur b_c , le tout baignant dans une atmosphère de gaz de combustion. On admet

que la pyrolyse se fait dans une bande très mince et pour simplifier d'avantage le modèle, nous négligerons les réactions secondaires ainsi que les augmentations de pression à l'intérieur du combustible dues à la convection de la vapeur et des gaz volatiles.

II.1. Equations du modèle

L'équation des pertes de matière lors du rétrécissement dû à la combustion du bois s'écrit [5]

$$\frac{dm}{dt} = -iA\dot{m}'' \quad (1)$$

Expression dans laquelle \dot{m}'' représente le flux de désintégration. Il est défini comme le produit du coefficient de transfert de masse de l'oxygène modifié par les effets de transpiration et du gradient de concentration de l'oxygène.

$$\dot{m}'' = h_D(C_\infty - C_s) \quad (2)$$

A est la surface extérieure du combustible et i le coefficient stoechiométrique

A l'équilibre la vitesse de la réaction à la surface du combustible est égale à la vitesse à laquelle le réactant atteint cette même surface par diffusion. Si on admet de plus que ces réactions sont de premier ordre, \dot{m}'' prend la forme suivante [6]

$$\dot{m}'' = \frac{K_p h_D}{K_p + h_D} C_\infty \quad (3)$$

Par ailleurs, l'expérience montre que K_p est plus grand [6] que h_D où que le processus est uniquement contrôlé par la diffusion.

L'équation (i) devient donc

$$\frac{dm}{dt} = -iAh_D C_\infty \quad (4)$$

Le coefficient stoechiométrique i vaut (12/16). En effet dans un environnement contrôlé par la diffusion, la combustion hétérogène du charbon produit essentiellement du CO. C'est dans la phase gazeuse que la combustion homogène de CO se fait [7]. En se référant à la figure 1 et en négligeant la couche de cendre qui entoure le bois l'équation de désintégration peut se mettre également sous la forme suivante.

$$\frac{dm}{dt} = \rho_c \frac{dV}{dt} + (\rho_v - \rho_c) \frac{dV_v}{dt} \quad (5)$$

Cette équation traduit le fait que les pertes totales de matière sont égales à la somme des pertes dues à la combustion du charbon et de la pyrolyse de la partie vierge qui se traduit par un rejet continu de la vapeur d'eau et la libération des gaz volatiles. En explicitant l'équation (5) nous avons.

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi \left\{ \rho_c R^2 \frac{dR}{dt} + (\rho_v - \rho_c)(R - b_c)^2 \frac{dR_v}{dt} \right\} \quad (6)$$

$$\text{où } \frac{dR}{dt} = -\frac{12}{16} h_D C_\infty / \rho_c, \quad R_v = R - b_c \quad \text{et} \quad \rho_v = d(1 + te)\rho_e$$

L'équation (6) est non linéaire et de plus pour l'intégrer il faut déterminer explicitement le coefficient total de transfert de masse h_D et l'épaisseur de la couche de charbon b_c .

III - CORRELATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE ET DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE DE CHARBON

3.1. Corrélation du coefficient de transfert de masse.

Les expériences menées par Blackshear et Kanury [2] ont montré que l'épaisseur de la couche limite ainsi que ses caractéristiques diffusives sont constamment modifiées lors de la combustion par les effets de soufflerie que représente le rejet continu de la vapeur d'eau et des gaz volatils de la surface du combustible. Ils ont donc proposé une expression du coefficient de transfert de masse comme étant le produit du coefficient de transfert de masse sans effet de soufflerie et d'un facteur qui est fonction du temps et des dimensions du solide. Ils n'ont cependant pas proposé explicitement une formule du facteur correctionnel. Quant à Kays et Moffat [8], ils ont proposé en conclusion d'une étude expérimentale du comportement hydrodynamique et thermique de la couche limite turbulente et soumise à des effets de soufflerie, la relation suivante pour traduire l'influence des dits effets.

$$\left. \frac{St}{St_0} \right|_{Re_x} = \frac{b}{e^b - 1} \quad (7)$$

Nous inspirant de ces résultats et considérant d'une part l'analogie qui existe entre les lois de transfert de masse et de chaleur et d'autre part que l'élément de combustible de la figure 1 est soumis pour l'essentiel aux mêmes conditions expérimentales que celles de Kays et Moffat, nous proposons la relation de corrélation suivante du coefficient total de transfert de masse.

$$\frac{h_D}{h_D^*} = \frac{Kb_1}{e^{b_2} - 1} \quad (8)$$

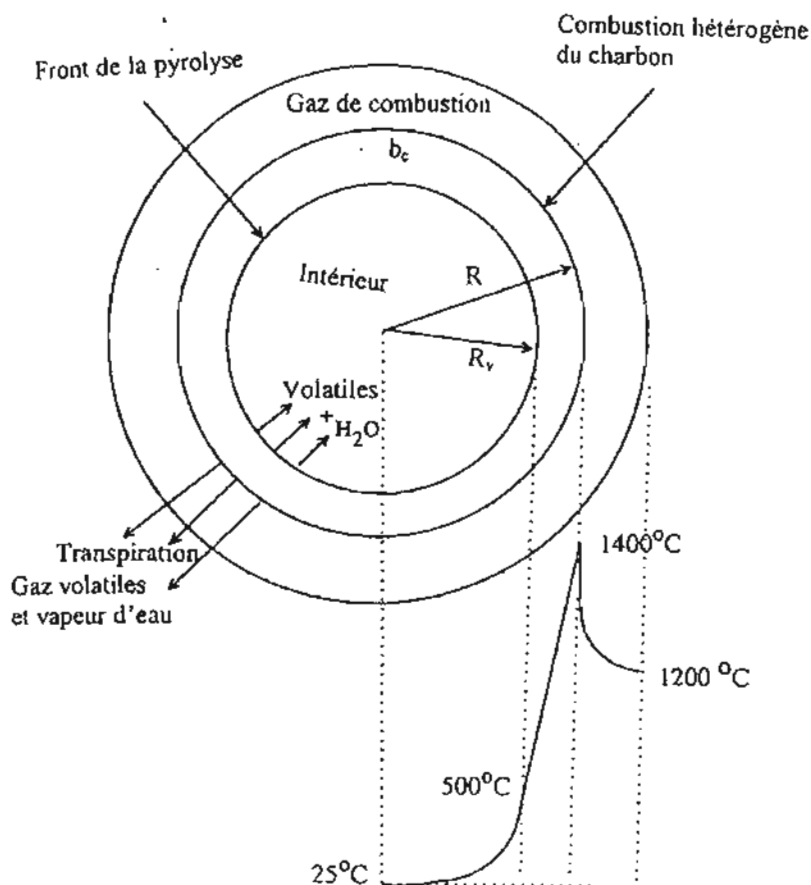
où $b_1 = 0,766$ te R_0/R

$b_2 = 0,573$ te R_0/R

Les constantes b_1 et b_2 sont des constantes expérimentales obtenues

en comparant les résultats du modèle aux résultats expérimentaux de Simmons et Ragland [9] et Ragland et al. [3]. K est un coefficient de correction qui tient compte de la différence de géométrie entre le dispositif expérimental de kays et Moffat (Plaque plane) et celui de la figure 1 (sphère). Le coefficient de transfert de masse sans effet de soufflerie h_D^* est donné par [10]

Figure 1 : Modèle du combustible



$$h_D^* = 2,06 DR_{eD}^{0,425} / 2R \quad (9)$$

Le terme de droite dans la relation (8) représente le facteur modulant le coefficient de transfert de masse sans effet de soufflerie que Blackshear et Kanury avaient mis en évidence dans leur étude. Il dépend en effet du temps car $R = R(t)$, des dimensions du combustible solide R_0 ; il dépend en plus de la teneur en eau et de la géométrie. Quant à la relation de corrélation du coefficient de transfert de chaleur, elle est donnée par

$$h = h_D \rho c \quad (10)$$

où ρc est la capacité calorifique volumétrique des gaz de combustion considérés comme étant des gaz parfaits.

3.2. Corrélation de l'épaisseur de la couche de charbon

Cette modélisation est faite dans des conditions quasi-stationnaires. A cet effet la température au cœur (partie vierge) du combustible est supposée uniforme et constamment égale à la température ambiante. Cette approximation nous semble justifiée pendant presque toute la durée de la combustion vue la taille du combustible. Elle devient certainement critique vers la fin de la combustion mais on estime que cette période est très courte comparée à la durée totale du processus pour que ses effets ne soient pas déterminants. En faisant un bilan énergétique à la surface de la couche de charbon figure 2, on peut écrire l'équation suivante :

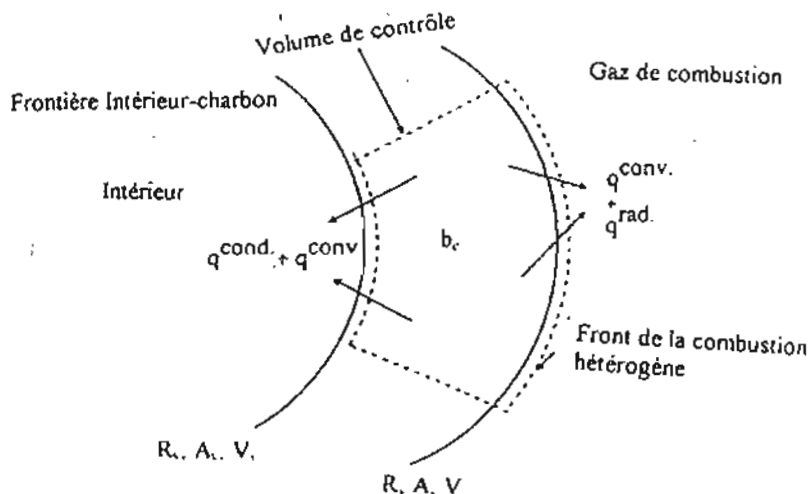
$$(\rho_c + \alpha\rho_v) HasVA - h\Lambda(T_s - T_\infty) - \rho_v V_v (\varepsilon_c C_{p_c} + \varepsilon_v C_{p_v} + \varepsilon_s C_{p_s})(T_s - T_i)A_v =$$

$$\frac{K_c(T_s - T_i)}{b_c} A_m + q^r \quad (11)$$

$$\text{où } Has = \frac{\rho_c H_c + \alpha\rho_v H_v}{\rho_c + \alpha\rho_v} \beta$$

$$V_v = \frac{dR_v}{dt} \quad V = \frac{dR}{dt} \quad A_m = \frac{A - A_v}{I_b(A/A_v)}$$

Figure 2 : Bilan énergétique à la surface de la couche de charbon



Has est défini ici comme étant la chaleur moyenne de combustion du charbon et des gaz volatiles. Rappelons que la combustion du charbon est incomplète et donc produit du CO. Nous supposons de plus qu'une fraction α de gaz volatiles libérés brûle également de manière incomplète à la surface de la couche de charbon. Quant aux fractions massiques E_i ($i = c, v, e$), elles sont déterminées en considérant que le

bois est un solide poreux composé de carbone fixe c , de gaz volatiles v et d'eau e [5].

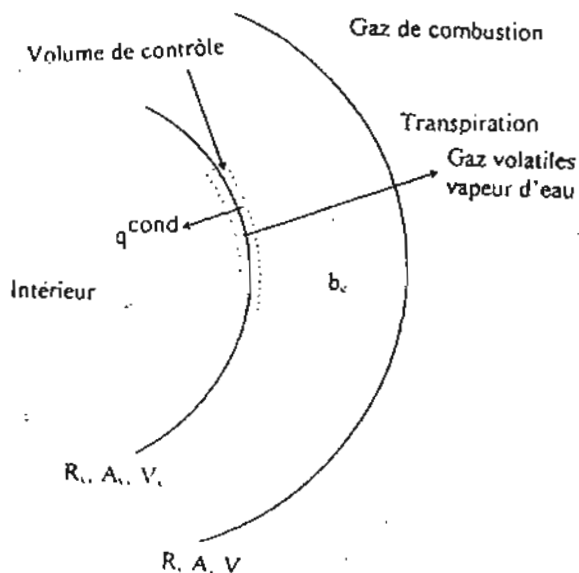
Considérons maintenant un bilan énergétique à la surface de la partie vierge du combustible figure 3. L'énergie reçue par le cœur du combustible par conduction et convection décheesse les couches humides de celui-ci (vapeur d'eau) et les pyrolyse (libération de gaz volatiles).

$$\rho_v V_v A_v (\varepsilon_v h_v + \varepsilon_e h_e) = \frac{K_c (T_s - T_i)}{b_c} A_m \quad (12)$$

Négligeant les termes de second ordre, on tire l'épaisseur de la couche de charbon b_c

$$b_c = \frac{K_c (T_s - T_i)}{\rho_v V_v (\varepsilon_v h_v + \varepsilon_e h_e) + \frac{K_c (T_s - T_i)}{R}}$$

Figure 3 : Bilan énergétique à la frontière Intérieur-charbon



On peut tirer de l'équation (11) la seule inconnue à savoir la température T_s à la surface de la couche de charbon. Par soucis de simplification nous négligeons la radiation par rapport aux autres modes de transfert de chaleur.

$$T_s - T_i = \frac{(\rho_c + \alpha \rho_v) \text{Has} V \left(\frac{A}{A_v} \right) + h \left(\frac{A}{A_v} \right) (T_\infty - T_i) - \rho_v V_v (\epsilon_v h_v + \epsilon_c h_c)}{h \left(\frac{A}{A_v} \right) + \rho_v V_v \sum_{i=1}^j \epsilon_i C p_i} \quad (14)$$

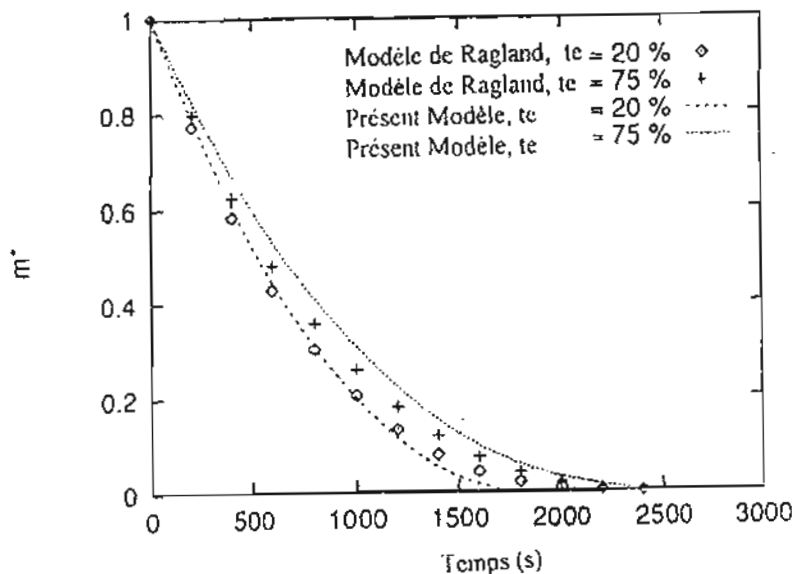
$$\text{ou } \frac{A}{A_v} = \left(\frac{R}{R - b_c} \right)^2$$

IV - VALIDATION DU MODELE

Les équations à résoudre sont non linéaires et par conséquent les solutions analytiques sont extrêmement difficiles à trouver. Elles ont donc été résolues numériquement par itération. La combustion est considérée comme achevée lorsque le combustible perd 99% de son poids initial. Des échantillons de rayon allant de 0,10 mm à 0,254 m et ayant des teneurs en eau différentes ont été testés. Les résultats ont été discutés et comparés à ceux de la littérature.

La figure 4 montre les résultats de ce modèle et ceux de Ragland et al.[3] pour deux échantillons de bois ayant 15 cm de diamètre, 10 cm de longueur et à des teneurs en eau de 20 et 75% respectivement. Il faut noter que les courbes de Ragland et al. sont obtenues à partir d'un modèle formulé sur la base de résultats expérimentaux de combustion des échantillons ci-dessus cités. Ils trouvent un temps total de combustion de 32 mn quelque soit la teneur en eau alors que cette valeur représente approximativement la moyenne des temps de combustion aux deux teneurs en eau de notre modèle. Les auteurs ont cependant reconnu que lorsque le combustible perd 30% de sa masse initiale, il devient assez difficile de déterminer avec exactitude les pertes de masse en fonction du temps ; ce qui signifie qu'à partir d'une certaine

Figure 4 : Temps de combustion en fonction de la teneur en eau pour des échantillons de bois de 15 cm de diamètre et 10 cm de longueur



limite, on peut difficilement faire la différence entre les taux de désintégration des deux échantillons. Ils concluent donc que dans le cadre de leur expérience la teneur en eau ne semble pas avoir un effet notable sur la vitesse de combustion qui serait de 1,8 mm/mn. En s'en tenant uniquement cependant à leurs déclarations, l'on peut penser que les auteurs ont des appréhensions quant à leurs conclusions. Ce qui est certain par contre c'est que la formulation de leur modèle ne leur permet pas de rendre compte ne serait ce que des faibles effets dus aux phénomènes de soufflerie qu'ils semblent avoir observés. En effet, ils ont utilisé comme coefficient de transfert de masse la relation suivante :

$$h_D = D(2 + 0,6R_e^{1/2}S_c^{1/3})/2R \quad (15)$$

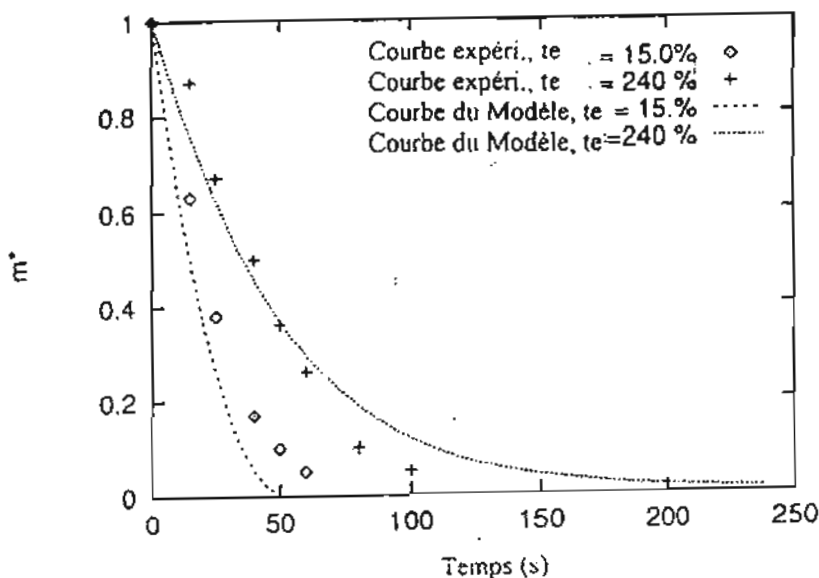
Dans les conditions de l'expérience, le nombre de Schmidt est voisin de 1 et le nombre de Reynolds est très élevé. On voit donc que le coefficient de transfert de masse sans effet de soufflerie (9) est très similaire au coefficient de transfert de masse (15). Ce coefficient reste le même pour des combustibles de même dimensions quelque soit par ailleurs leurs teneurs en eau. Il n'est donc pas surprenant que le modèle donne le même temps de combustion.

Poussant plus loin nos investigations, nous avons comparé cette fois nos résultats avec les courbes de Simmons et Ragland [9]. Ces courbes sont obtenues directement à partir de résultats expérimentaux de combustion de cube de bois de 10 mm de côté et de teneur en eau de 15 et 240%, figure 5. On voit que notre modèle reproduit assez bien les résultats expérimentaux malgré la taille et la géométrie du combustible. Il faut souligner ici que les auteurs ont clairement reconnu que la teneur en eau ralentissait bien la vitesse de combustion comme l'indique d'ailleurs les courbes. En effet pour du bois sec par exemple, toute l'énergie n'est utilisée que pour la combustion.

Par contre, pour du bois humide, une partie de cette même quantité d'énergie est utilisée pour évaporer l'eau contenue dans le combustible. Cette évaporation n'est pas instantanée vu la taille du combustible mais se produit seulement lorsqu'un front de température voisine de 100°C atteint les couches humides du bois.

De plus cette eau en s'évaporant produit un effet de refroidissement (effet de soufflerie) sur les couches externes du charbon en combustion et cet effet est d'autant plus notable que la teneur en eau est élevée. Ce sont ces phénomènes qui à notre sens sont la cause du ralentissement de la vitesse de combustion. C'est pour traduire cela que nous avons introduit un nouveau coefficient de transfert de masse. Dans cette nouvelle formulation, un terme correctif qui prend en compte les effets de soufflerie est introduit pour modifier l'ancien coefficient de transfert de masse, équation 9 ou 15.

Figure 5 : Temps de combustion en fonction de la teneur en eau de combustibles cubiques de 10 mm de côté



En conclusion à une étude sur les paramètres fondamentaux du temps d'ignition et des pertes de masse de bois humide, J.A. Mardani et al. [11] ont trouvé également que la teneur en eau augmentait ce temps. Il est dit en substance que cette augmentation est due à l'énergie utilisée pour évaporer la quantité d'eau supplémentaire.

Dans la suite de l'opération nous avons vérifié plus en détail l'influence de la taille et de la teneur en eau du combustible sur le temps de combustion, figure 6. Cette figure montre clairement que ces deux facteurs influent largement sur le temps de combustion mais que cette influence n'est pas linéaire. La dépendance de la vitesse de combustion par rapport à ces deux paramètres est montré par la figure 7. Pour un échantillon de 10 cm de rayon, la vitesse de combustion baisse de 2 à 1,25 mm/ma respectivement à 20 et 70% de teneur en eau.

Figure 6 : Temps de combustion en fonction du rayon et de la teneur en eau du combustible

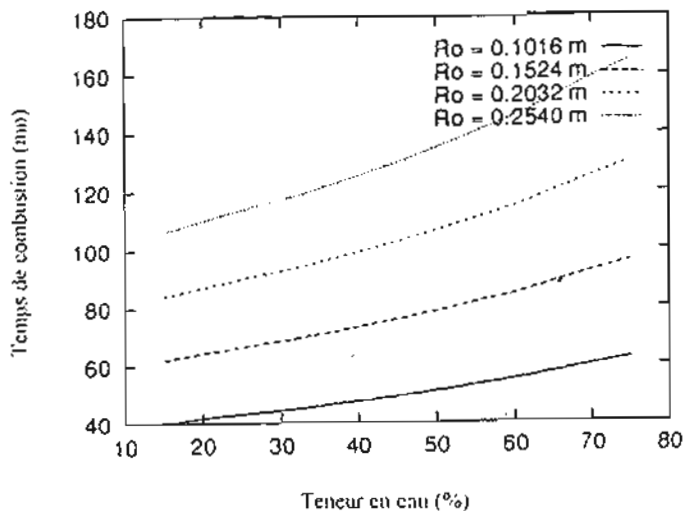
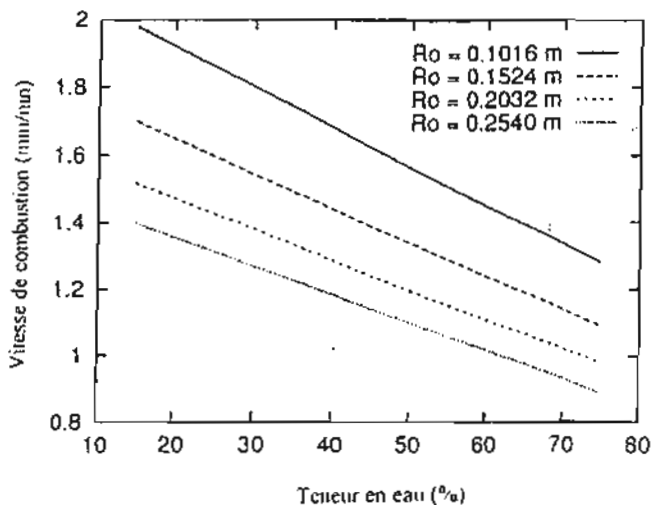


Figure 7 : Vitesse de combustion en fonction du rayon et de la teneur en eau du combustible



V - CONCLUSION

Le coefficient de transfert de masse se trouve être un élément central dans la modélisation de la combustion de corps solide poreux humide tel le bois. En effet, lorsque le transfert de masse devient le principal facteur contrôlant la combustion, l'épaisseur de la couche limite turbulente et ses caractéristiques diffusionnelles sont constamment modifiées par les effets de soufflerie. Par conséquent, pour du bois humide, l'effet de refroidissement causé par la transpiration de la vapeur d'eau et des gaz volatiles ralentit la vitesse de combustion. Cet effet de soufflerie augmente avec la taille et la teneur en eau du combustible. Le modèle est très simple mais assez efficace pour servir de base à l'investigation de la combustion de bois humide et même du charbon naturel.

Tableau 1 : Valeurs des constantes utilisées dans le modèle

Grandeurs	Valeurs	Unités	Références
C_{∞}	0,049	kg/m ³	3
C_{pc}	0,670	kJ/kg °K	1
C_{pc}	4,20	kJ/kg °K	
C_{pv}	1,1	kJ/kg °K	1
D	$3,15 \times 10^{-3}$	m ² /s	3
h_e	2250	kJ/kg	
h_v	200	kJ/kg	
H_c	31100	HkJ/kg	12
H_v	13500	kJ/kg	13
K_c	$0,41 \times 10^{-4}$	kW/m °K	1
ReD	17400 R	-	3
r_c	95	kg/m ³	3
r_v	$d(1 + t_c) \times 10^3$	kg/m ³	14
d	0,46	-	3
T_i	25	°C	
T_{∞}	1200	°C	3

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - Hsiang-Chen K., Kaelbar A.S., *Combustion and Flame* (1973) 20, 19-103
- [2] - Blakshear Tr. P.L., Kanury A.M., *Tenth symposium (International) on combustion* (1965), 911-923.
- [3] - Ragland K.W., Boerger J.C., Baker A.J., *Forest products J.* (1988) 38, 27-32
- [4] - Schaffer E.L., *Pyrodynamics* (1965) 2, 117-132
- [5] - A. OUEDRAOGO, PhD Thesis, NCSU 1994, Raleigh NC
- [6] - D.A. FRANK-KAMENETSKI *Plenum Press* Vol 1 1969, p 56 New York.
- [7] - I. GLASSMAN, *Academic Press inc.* Vol 2 1967, p 388 New York
- [8] - William M. KAYS ; R.J. MOFFAT, *in studies in convection Academic Press* Vol 1 1975, p 223-319 LONDON.
- [9] - Wayne W. SIMMONS ; Kenneth W. RAGLAND, *in Fundamentals of thermochemical Biomass Conversicon Elsevier Applied Science publishers* 1985, p 778-792, New York.
- [10] - J.C. GEANKOPLIS, *Ohio State University Bookstores* Vol 1 1972, p 29 Columbus OH
- [11] - Mardani J.A., Lavine A.S., Dhir V.K., *ASME paper* (1993) 93-WA/HT-45

- [12] - J. DIEBOLD ; J. SCAHILL, in *Fundamentals of thermochemical Biomass Conversion Elsevier Applied Science publishers* 1985, p 539-555 New York.
- [13] - J. W. PARKER, PhD Thesis, *The George Washington University* 1988, p 162 Washington.
- [14] - W. DINWOODIE, *The Institute of Metals* Vol 1 1989, p 27 New York