

FCAW에 의한 합금 성분의 첨가와 이행에 관한 연구

김 경 중* · 박 관 호**

Study on the Addition and the Transfer of Alloying Elements in FCAW

by

Kyung Joong Kim*, Kwan Ho Park**

Abstract

The chemical composition of deposit metal by flux cored arc welding can be easily regulated though addition of deoxidizers and alloying elements in cored flux and fluxes of flux cored wire are analogous to those of coated electrode.

It is necessary to investigate the transfer and yield efficiency due to addition of necessary alloy elements in deposit metal.

This report is made to introduce an experimental equation from the relation between welding condition and extent of penetration, deposit metal and weld melt slag and to estimate transfer and yield efficiency of alloy components in fluxes through chemical analysis of deposit metal.

1. 머리말

후락스 코아드 와이어의 충전 후락스는 피복 아아크 용접부의 피복제와 같이 저온에서 제조된다. 따라서 제조 과정에서 탈산제 및 합금 성분의 산화 소모가 적기 때문에 용착 금속에서 필요로 하는 합금 성분을 충전 후락스 속에 쉽게 첨가할 수 있다. 그러나 충전 후락스 속에 합금 성분을 첨가하여 용착 금속의 화학 성분을 조정하는데 있어서는, 후락스 속에 첨가된 합금 성분이 용접에 의하여 용착 금속에 이행하는 양과 용착 금속으로 이행된 합금 성분이 용융 금속과의 반응에 의하여 슬래그로 되어 부상하고 난 뒤, 용착 금속에 실제로 남는 양을 분명히 하여 두지 않으면, 각종 용접 조건에 알맞는 충전 후락스의 합금 성분 첨가량을 결정하

기가 곤란할 것이다.

본 연구에서는 먼저 용접 조건에 따른 용입율, 덧살량 및 단위 길이당의 슬래그량을 구하는 관계식을 결정하고, 실험에 의하여 그 상수를 구하였다.

그 후 1 패스 용접한 용착 금속의 화학 성분을 조사하여, 충전 후락스 속의 합금 성분이 용착 금속으로 이행된 이행율을 구하였다.

이것을 기본으로 하여 후락스 코아드 와이어 용접에 의한 용착 금속의 화학 성분 조성을 제산에 의하여 구할 수 있도록 유도하였다.

2. 용접에 의한 합금 성분의 이행에 관한 이론적 고찰

후락스 코아드 와이어 용접에 의한 용접 금속은 아아크 열에 의하여 용융된 모재와, 와이어의 스트림 및 충

* 한국기계연구소 선임연구원, 정회원

** 동의공업전문대학 조교수

진 후락스 속의 금속 성분 용융에 의하여 얻어진 금속으로 구성되어 있다. 따라서 이러한 용접 금속의 화학 성분은 모재, 스트립 및 충전 후락스의 화학 성분에 의하여 큰 영향을 받는다.

강재 용접시 용접 조건과 용입과의 관계에 대한 많은 연구가 발표되고 있으나,^{1,2,3,4,5)} 여기서는 비교적 두꺼운 판재에 적용이 가능한 渡邊⁵⁾의 연구 결과를 이용하여 충전 후락스 속에 첨가된 합금 성분의 이행에 관하여 고찰하였다.

즉 용접 조건과 용입 폭, 용입 깊이에 대한 이론적인 관계식을 다음과 같이 유도하고 있다. 이것은 용접 중 아아크 열에 의하여 얻어진 온도 분포를 기초로 하여 해석적인 연구를 한 결과이다.

$$b = A \frac{I}{\sqrt{v}} + a \quad \text{또는} \quad \frac{b}{t} = A \cdot \frac{I}{t\sqrt{v}} + \frac{a}{t}$$

$$d = C \frac{I}{\sqrt{v}} + c \quad \text{또는} \quad \frac{d}{t} = C \cdot \frac{I}{t\sqrt{v}} + \frac{c}{t}$$

..... (1)

단, b : 비이드 폭 v : 용접 속도(mm/min)
 d : 용입 깊이 t : 판 두께(mm)
 I : 용접 전류(amp.) A, a, C, c : 용접 재료, 용접법에 의한 상수

일반적으로 용접 금속의 화학 성분은 중량(%)로 표시 되므로 용접 금속의 화학 성분을 구하기 위하여는 먼저 용접 비이드의 단위 길이당 중량을 구할 필요가 있다. 따라서 단위 길이당의 모재 용융량(weld metal)을 $W(g)$ 이라고 하면 $W(g)$ 는 비이드 단면에서 모재의 용융 면적에 용융 금속의 밀도를 곱하면 된다.

또한 비이드 단면에서 모재가 용융한 면적은 용입 폭과 깊이의 곱에 비례하므로 모재 용융량을 구하는 식은 식(1)로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

즉 $W = \rho(K_1 \frac{I^2}{v} + K_2 \frac{I}{\sqrt{v}} + K_3) \dots \dots \dots$ (2)

단, W : 비이드 단위 길이당의 모재 용융량(g)
 ρ : 용융 금속의 밀도
 K_1, K_2, K_3 : 용접 재료, 용접법에 의한 상수

또 모재 위에 나타난 비이드는 용접 와이어로부터 얻어진 금속이라고 보고, 이것을 덧살(reinforcement)이라고 하면, 용접 재료로부터 얻어진 덧살량 $R(g)$ 은 용접 재료가 용융된 양에 용착 효율을 곱하면 된다. 따라서 덧살량을 구하는 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R = \mu \cdot \beta \cdot \frac{I}{v} \dots \dots \dots$$
 (3)

단, μ : 용착 효율(%)
 β : 단위 시간당의 용접 재료 용융량(g)

또한 충전 후락스의 용융에 의하여 얻어진 단위 길이당의 슬래그(slag) 량을 $S(g)$ 이라고 하면

$$S = K_4 \cdot \frac{I}{v} \dots \dots \dots$$
 (4)

단, K_4 : 충전 후락스의 성질에 의한 상수
 또 나타낼 수 있다.

따라서 이러한 상수 $K_1, K_2, K_3, K_4, \mu, \beta$ 를 실험적으로 구하면, 용접 조건에 따른 단위 용접 비이드 길이의 모재 용융량(W), 덧살량(R), 슬래그량(S)을 구할 수 있다.

또 충전 후락스 속에서 용접 금속으로 이행한 합금 성분(금속 성분) 양을 $s(g)$ 이라고 하면 단위 길이당의 용접 금속 전 중량은 $M(g) = R + W + s$ 로 된다. 그러므로 용입율 r 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = \frac{W}{M} \dots \dots \dots$$
 (5)

또 덧살 비율은 $1-r$ 로서
 $1-r = \frac{R}{R+W+s} = \frac{R}{M} \dots \dots \dots$ (6)

이 된다.

또한 충전 후락스 속에 첨가된 합금 성분은 용접 아아크 열의 영향을 받으면서 용융된 슬래그를 통하여 용접 금속으로 이행하게 된다. 이때 합금 성분이 아아크를 통하여 용융 금속으로 이행하는 도중 소모되는 양, 즉 화학 반응에 의하여 슬래그로 되는 양과 아아크 열에 의하여 산화 소모되는 양은 그 측정이 대단히 곤란하다. 따라서 충전 후락스 속의 합금 성분이 용접 금속으로 이행한 양은 용접 금속에 나타난 합금 성분만으로서 그 이행율로 정의하였다. 이에 의하여 이행율(η)은 (7)식과 같이 표시할 수 있다.

이행율(η)(%)
 $= \frac{\text{용접 금속 속의 합금 성분량}}{\text{충전 후락스 속의 첨가 합금 성분량}} \times 100 \dots \dots \dots$ (7)

여기서 충전 후락스 속에 첨가된 합금 성분, 와이어의 스트립 및 모재의 합금 성분은 아아크 열에 의하여 산화 소모되지 않는다고 가정하면 1 패스 용접하였을 때 용접 금속 Z 성분에 대한 화학 성분은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$CT \frac{1}{2} = r \cdot CW_Z + (1-r)CR_Z + \frac{\eta}{M} S \cdot CS_Z \dots \dots \dots$$
 (8)

단, $CT \frac{1}{2}$: 합금 성분의 이행이 100%라고 하였을 때 1 패스 용접한 용접 금속의 Z 성분값(%)

CW_z : 모재에 함유된 Z 성분값(%)
 CR_z : 와이어의 스트립에 함유된 Z 성분값(%)
 CS_z : 충전 후락스 속에 배합된 Z 성분값(%)

$$\times \frac{1-(qr)^n}{1-qr} + \frac{q \cdot \eta}{M} S \cdot CS_z \frac{1-(qr)^n}{1-qr} \dots\dots\dots(10)$$

그러나 이 식은 후락스 속에 첨가된 합금 성분이 아아크 열 및 슬래그와의 화학 반응에 의하여 전혀 소모되지 않고 용접 금속에 그대로 잔류된다는 이상적인 상태를 나타낸 것이다.

그러나 실제 용접에서는 그 일부가 아아크 열 및 슬래그와의 화학 반응에 의하여 소모되고 있으므로 이 점을 고려하여야만 한다. 따라서 충전 후락스 속에 첨가된 합금 성분이 용접 금속에 그대로 잔류할 수 있는 유효 잔류율(q)이라고 하면, 잔류율을 고려한 용접 금속의 화학 성분은 계산적으로 구해질 수 있다. 즉 Z 성분 에 대한 잔류율을 고려한 용접 금속의 화학 성분을 구하는 식은 식 (8)로부터 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$CD_z^1 = q \{ r \cdot CW_z + (1-r) \cdot CR_z + \frac{\eta}{M} S \cdot CS_z \} \dots\dots\dots(9)$$

단, CD_z^1 : 이행율을 고려한 1 패스 용접 금속의 Z 성분값(%)

q : 잔류율(%)

또 다층 용접하였을 때 n 층의 z 성분값은 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$CD_z^n = q^n r^n CW_z + q(1-r)CD_z^1 \times (1+qr+q^2r^2+\dots+q^{n-1}r^{n-1}) + \frac{q \cdot \eta}{M} S \cdot CS_z (1+qr+q^2r^2+\dots+q^{n-1}r^{n-1}) = q^n r^n CW_z + q(1-r)CR_z$$

식 (9), (10) 중 W, R, S 는 각각 식 (2), (3), (4) 를 이용하여 실험으로부터 구한 상수를 대입하여 구할 수 있고, CW_z, CR_z, CS_z 는 각각 용접 금속의 화학 성분 분석 및 후락스의 배합 비율에 의하여 구할 수 있다.

3. 실험방법

충전 후락스 속에 합금 성분의 첨가가 필요한 후락스 코아드 와이어는 고장력강용, 저합금강용 외에 경화 육성 용접용이 있다. 각 용도에 알맞는 합금 원소가 첨가된 충전 후락스를 만들기 위해서는 먼저 슬래그 발생제, 가스 발생제, 탈산제 등이 적당히 첨가된 기본적인 충전 후락스를 만든 후, 적정량의 합금 원소를 첨가하면 된다. 기본적인 충전 후락스의 조성은 Table 1과 같다. 이것을 이용하여 후락스 코아드 와이어를 만들었으며 단면은 바드형(butt closing type)으로 하였고, 직경은 2.0 mm로 제조하였다. 이 때 후락스의 충전율은 22%로 하였다. 또 R, W, S 의 상수들 구하기 위하여 실험에 사용된 모재, 스트립의 화학 성분은 Table 및 3과 같다.

용접 시험편은 16 mm × 100 mm × 200 mm 크기로 정하였으며 용접 시험편의 화학 조성은 Table 3에 표시하였다. 용접 트로치는 사진 1과 같이 전동 대차에 부착시켜 외부로부터 가스나 후락스의 공급없이(self-shielded type) 자동으로 시험편을 용접하였다.

Table 1. Main components of the cored flux in weight (%)

	CaCO ₃	CaF ₂	BaF ₂	LiF	Others
Mineral Components	4.42	38.9	0.78	1.48	ZrO ₂ , SiO ₂ , MgO
	Mn	Fe	Al	Mg	Others
Metallic Components	2.94	32.41	8.8	4.76	

Table 2. Chemical composition of strip in weight %

Strip	Composition									
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	
Mild Steel	0.08	tr	0.47	0.012	0.014	0.12	0.01	0.01	0.02	

Table 3. Chemical composition of base metal in weight %

Base metal	Composition									
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	
(Mild Steel) SS-41	0.21	0.26	0.68	0.017	0.018	0.13	0.06	0.05	0.07	

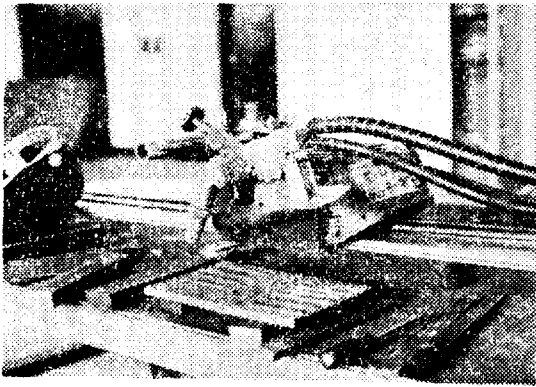


Photo. 1. FCAW welding head mounted on the automatic carriage

먼저 시험편 위에 1 패스 용접한 후 용접 시작점으로부터 50 mm 지점을 절단한 후 절단면을 잘 연마하여 질산 5%의 알콜 용액에 부식시켰다. 부식된 절단면을 확대 사진 촬영하여 이 사진으로부터 용입 부분의 단면적, 덧살 단면적을 구하였으며, 이것을 이용하여 비이드 단위 길이당의 용입 금속 중량과 덧살 금속 중량을 구하였다. (사진 2)



Photo. 2. Bead shape of FCAW

실험에 사용된 용접 조건 중 용접 전류는 250A~300 A 이며, 용접 속도는 200에서 600 mm/min 까지 변화시켜 용접 비이드의 단면을 조사하였다.

충진 후락스 속에는 고온에서 산화가 어려운 원소 Ni⁶⁾ 을 Table 1의 후락스 조성에 2~8%까지 점차 첨가시켜 합금 성분의 이행률 및 잔류율을 실험적으로 조사하였다. Ni이 8% 이상 첨가되면 기본 후락스 조성 중 다른 조성이 상대적으로 줄어드는 것에 기인하여 용접성이 나빠지기 때문에 8%까지만 첨가하여 시험하였다. 동시에 Cr, Mo, V에 대해서도 같은 방법으로 시

험하였다. 충진 후락스 속에 첨가된 합금 성분이 용접 금속으로 이행되는 양은 중량법으로는 측정이 곤란하므로 이것을 농도로써 표시한 후 계산에 의하여 구하도록 하였다. 이 때 Ni 성분의 잔류율을 1로 가정하고 용접 금속에 이행된 양은 산화 소모가 없었다고 가정하였다. 이행율은 식 (7)과 (8)로부터 다음과 같이 구하였다.

$$\text{이행율 } \eta = \frac{CD_z^1 - r \cdot CW_z - (1-r) \cdot CR_z}{\frac{S}{M} \cdot CS_z} \dots\dots\dots (11)$$

또 용접 금속에 잔류하는 합금 성분의 잔류율은 식 (8) 및 (9)에 의하여 다음과 같이 유도하여 구하였다.

$$\begin{aligned} \text{잔류율}(q) &= \frac{CD_z}{r \cdot CW_z + (1-r)CR_z + \frac{\eta}{M} \cdot S \cdot CS_z} \\ &= \frac{CD_z}{CT_z} \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

4. 실험 결과 및 검토

Table 3과 같은 조성을 갖고 있는 연강판에 Table 1의 후락스를 충진시킨 후락스 코아드 와이어로서 1패스 용접하여, 먼저 와이어로부터 얻어진 덧살량과 슬래그량을 식 (3), (4)에 의하여 구하였다. 실험에 의하여 얻어진 결과는 Fig. 1과 같다.

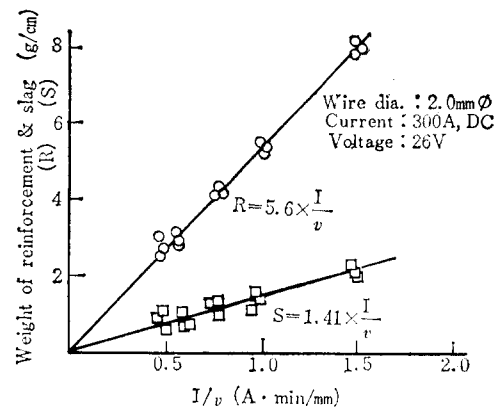


Fig. 1. Effect of I/v on weight of reinforcement (R) and slag (S) with self-shielded flux cored arc welding

Fig. 1에서와 같이 I/v에 대한 덧살량과 슬래그량은 거의 직선으로 변하고 있다. 따라서 단위 길이당의 덧살량과 슬래그량은 용접 전류와 전압이 같을 때 용접 속도에 반비례하며, 속도가 빨라질수록 일정하게 줄어

하고 있다.

이 실험 결과에 따라 덧살량 R 및 슬래그량 S 는 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$R = 5.6 \times \frac{I}{v} \dots\dots\dots (13)$$

$$S = 1.41 \times \frac{I}{v} \dots\dots\dots (14)$$

또 Fig. 2는 용입량 W 을 식 (2)에 의하여 실험적으로 구한 것이다.

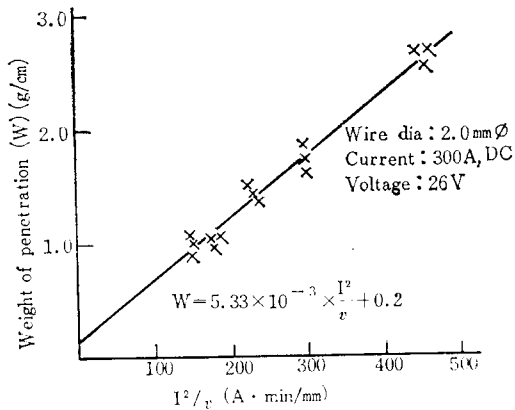


Fig. 2. Effect of I^2/v on welding penetration (W) with self-shielded flux cored welding

일반적으로 용입은 식 (1)과 같이 용접 방법, 용접 재료에 의하여 영향을 받는다.

용융형 후락스를 이용한 잠호 용접에서는 용착 단면적이 I^2/v 에 거의 비례하는 것으로 나타나고 있다.⁵⁾ 그러나 본 연구에서 후락스 코아드 아아크 용접에 의한 실험 결과에 따르면, 용접 속도가 증가함에 따라 용입 폭 및 용입 깊이가 동시에 감소하는 것으로 나타나고 있으며, 그 감소율도 거의 일정하다.

Fig. 2의 실험 결과에 따라 후락스 코아드 아아크 용접에 의한 용입량 즉, 모재 용융량은 (15)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$W = 5.33 \times 10^{-3} \times \frac{I^2}{v} + 0.2 \dots\dots\dots (15)$$

따라서 식 (13), (14), (15)에 의하여 용접 조건에 따른 단위 길이당의 용입량, 덧살량, 슬래그량을 계산적으로 구할 수 있다.

충진 후락스 속에 첨가된 합금 성분의 이행에 대한 시험 결과는 다음과 같다. 먼저 충진 후락스 속에 첨가된 슬래그 형성제인 SiO_2 및 MnO 의 이행율을 조사하였다. 그 결과는 Fig. 3, Fig. 4와 같다.

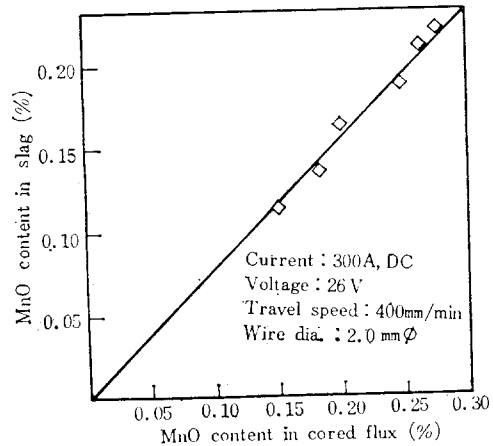


Fig. 3. MnO in cored flux transfer to slag in weight % with self-shielded flux cored arc welding

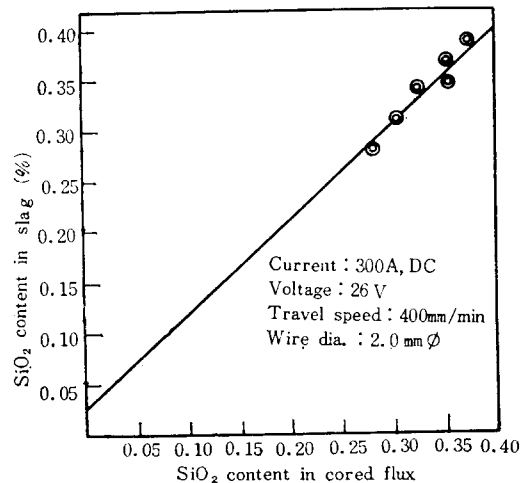


Fig. 4. SiO_2 in cored flux transfer to slag in weight % with self-shielded flux cored arc welding

그림에서 알 수 있는 바와 같이 후락스 속에 첨가된 MnO , SiO_2 의 슬래그로의 이행율은 각각 70%, 84%로서 그 나머지가 아아크 분위기 속으로 이행되는 것으로 보인다.

따라서 슬래그 형성제인 SiO_2 , MnO 에 의한 Si, Mn의 용접 금속으로의 이행율은 지극히 낮다. 그러므로 충전 후락스의 배합 설계시 용접 금속의 Si, Mn량의 조절을 위하여는 적정량의 금속 Si, Mn의 첨가가 필요하다. 첨가된 합금 원소의 이행율을 계산하기 위하여 충전 후락스 속에 산화도가 낮은 Ni^0 을 첨가하여 Ni의 이행량을 조사하였다,

Ni의 첨가량은 충전 후락스의 전 중량에 대하여 2~8%까지 첨가하였다,

실제 용접에 의하여 용접 금속으로 이행한 양은 모재와의 회석에 의하여 중량(%)로서 표시가 곤란하므로 농도로서 그 값을 구하고 식 (11)에 대입하여 구할 수 있다. 실험에 의한 결과는 Fig. 5와 같다,

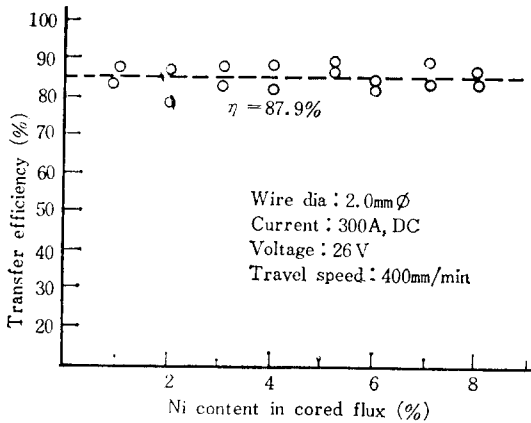


Fig. 5. Transfer efficiency of Ni with self-shielded flux cored arc welding

Fig. 5에서와 같이 Ni의 이행율은 약 87.9%로 나타나고 있다, Ni이 100% 이행되지 않고 있는 것은 충전 후락스가 완전 용융되지 않고 팁(tip)이 형성되어 이것이 미용융 상태로 슬래그로 되기 때문이라고 생각된다. 그 이유는 실험용으로 제조한 후락스 코아드 와이어의 단면이 바드형으로서 외부 스트립에서 발생한 아아크 열이 내부의 후락스를 충분히 용융시키지 못하기 때문이다, 또 일부는 고온의 아아크 열에 의하여 용융 비산된 것으로 판단된다.

Fig. 6은 1패스 용접한 용접 금속의 Ni성분율, 식 (11)에 의하여 구한 값과 직접 성분 분석 시험에 의하여 구한 값을 표시한 것이다.

그림에서와 같이 계산에 의하여 구한 Ni성분의 값과 실제 분석에 의하여 구한 값은 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

따라서 용접 금속에 나타난 성분값을 이용하여 충전

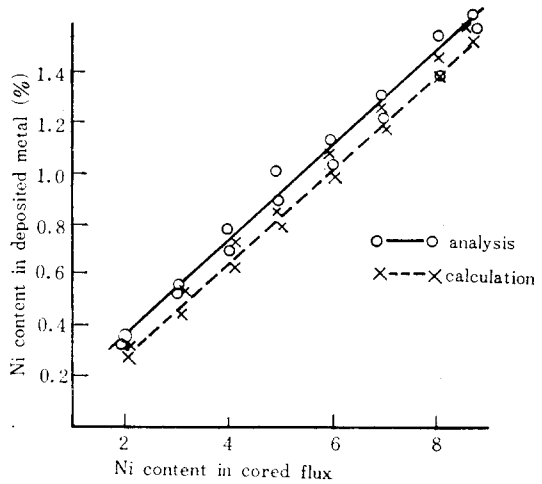


Fig. 6. Ni content in deposited metal with self-shielded flux cored arc welding

후락스 속에 첨가된 합금 성분이 용접 금속에 잔류한 잔류율을 식 (12)에 의하여 구할 수 있다. Ni성분의 잔류율을 계산한 결과는 Fig. 7과 같다.

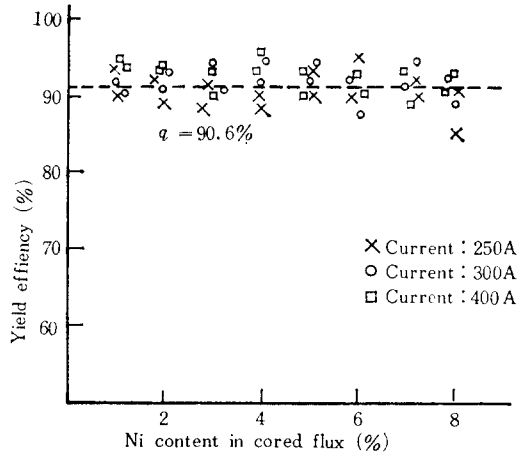


Fig. 7. Yield efficiency of Ni component in cored flux with self-shielded flux cored arc welding

이 실험 결과에 의하면 충전 후락스로부터 용접 금속으로 이행한 Ni성분이 용접 금속에 그대로 잔류할 수 있는 율은 90.6%이다.

따라서 Ni이 아아크 분위기 속에서 일부가 소모가 되고 있음을 알 수 있다. 같은 방법으로 Cr, Mo, V에 대하여 시험한 결과는 Fig. 8과 같다.

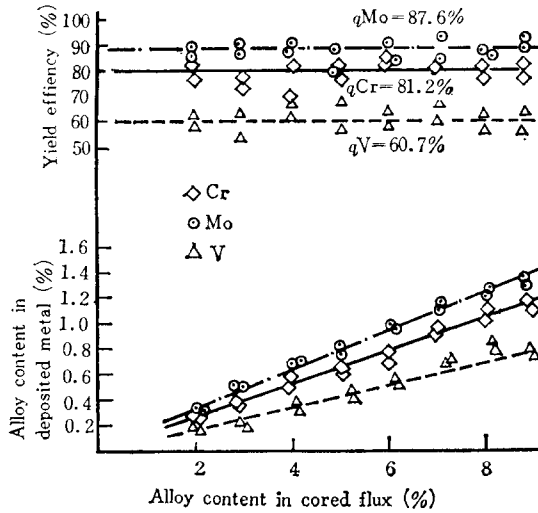


Fig. 8. Yield efficiency of alloying component in cored flux with self-shielded flux cored arc welding

이 결과에 따르면 Cr의 잔류율은 약 81.2% Mo의 잔류율은 87.6%, V의 잔류율은 60.7%로 나타나고 있다.

실제로 충전 후락스 속에 합금 성분으로서 이들 원소를 사용할 때에는 Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V의 형태로 이용되므로 잔류율 및 이행율을 고려하여 배합하여야만 한다.

그림에서 알 수 있듯이 용접 금속 중의 합금 성분량은 충전 후락스 속에 첨가된 성분이 증가함에 따라 비례적으로 증가하고 있다. 그러나 잔류율이 Ni, Mo, Cr, V 순으로 감소되고 있는 것은 산화력이 강한 원소가 산화물을 형성하여 슬래그로 되기 때문이라고 생각된다.

또한 충전 후락스 속에 첨가된 합금 성분은 일반적으로 용접층 수가 높아짐에 따라 그 잔류율이 증가하고 있다. 이 때 1패스 용접한 경우는 식 (9)에서, 다층 용접한 경우는 식 (10)으로부터 용접 금속의 성분을 계산적으로 구할 수가 있다.

5. 결 론

의부로부터 가스 및 후락스의 공급없이, 용접되는 후락스 코아드 와이어 용접(self-shielded arc welding)에 있어서 충전 후락스 속에 첨가된 합금 성분이 이행하는 양과 용접 금속에서의 잔류율을 구하였다. 또 후락스 코아드 와이어를 이용하여 용접하였을 때 용입량, 덧살량, 슬래그량 등을 실험적으로 구하여 이것을 이용한 실험식을 유도하여서 용접 금속의 합금 성분량을 계산적으로 구할 수 있도록 하였다.

본 연구 결과에 의하면 후락스 코아드 와이어를 연강에 용접하였을 경우 Ni 성분의 이행율은 87.9%이며 이행된 성분이 용접 금속에 잔류하는 잔류율은 Ni이 90.6%, Cr이 81.2%, Mo이 87.6%, V이 60.7%로 나타났다. 또 계산에 의한 용접 금속의 성분 값과 실제 분석 값은 잘 일치하고 있다. 또한 다층 용접일수록 용접 금속에 잔류하는 성분량은 증가하고 있다. 이 결과를 이용하여 앞으로 후락스 코아드 와이어의 충전 후락스를 개발할 때 합금 성분의 배합 비율을 결정하는 데 유용하리라 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) C. E. Jackson, A. E. Shrubbsall, "Control of penetration and melting ratio with welding" *W. J.*, Vol. 32. No. 4, (1953), pp. 172~178S.
- 2) 小棟陽, "熔接條件によるとけ込みの推定", *熔接資料*, 1(11), (1953), pp. 729~736.
- 3) 渡邊正紀, 佐藤邦彦, "熔接繼手のとけ込みと熔接條件との關係(第1報) — とけ込みに關する基礎的考察" — *熔接學會誌*, 24卷 12號, (1955), pp. 512~519.
- 4) 渡邊正紀, 佐藤邦彦, "熔接繼手のとけ込みと熔接條件の關係(第2報) — とけ込み深さに關する略算式 —" *熔接學會誌*, 95(1), (1956), pp. 18~23.
- 5) 渡邊正紀, 渡邊寬, "ステンレスクラッド" 鋼の熔接による希釋についての一考察" — *熔接學會誌*, 31(5) (1962), pp. 367~373.
- 6) Richard A. Swalin, *Thermodynamics of solid*, p. 92. John Wiley & Sons, Inc., New York.