

## Fe-Ni-C 합금과 저용점 순금속의 상변태에 미치는 압력의 영향

안 행 근 · 김 학 신

전북대학교 신소재공학부, 공업기술연구소

### The Effect of Pressure on the Phase Transformation in Fe-Ni-C Alloy and Pure Metals

H. K. Ahn and H. S. Kim

Division of Advanced Materials Engineering & RIIT, Chonbuk National University, Chon-ju, 561-756

(1999년 10월 16일 받음, 2000년 4월 28일 최종수정본 받음)

**초 록** Fe-30Ni-0.35C 합금과 몇가지 저용점 순금속의 상변태에 미치는 압력의 영향에 대하여 PDSC를 이용하여 조사하였다. Fe-30Ni-0.35C 합금의 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트는 오스테나이트로의 역변태시 압력이 1기압에서 60기압으로 증가함에 따라 A<sub>s</sub>점이 약 2~4°C 저하하며, 이것은 상전이시의 체적변화가 음의 값이 되기 때문이다. 또한 A<sub>s</sub>점은 압력이 증가함에 따라 변함없이 일정하거나 매우 미소한 상승을 나타내는데, 이것은 압력이 증가할수록 탄화물의 석출이 촉진되기 때문이다. Fe-30Ni-0.35C 합금의 오스폼드 마르텐사이트의 역변태시 엔탈피변화는 압력이 1기압에서 60기압으로 상승함에 따라 10~14J/g 증가한다. 순금속 Se, Sn, Pb, Zn, Te 등의 용융점은 압력이 1기압에서 60기압으로 증가함에 따라 매우 완만하게 상승하며, 용융시의 엔탈피변화는 압력의 증가에 따라 거의 변화가 없거나 미소 증가를 나타낸다.

**Abstract** The effect of pressure on the phase transformation in Fe-30Ni-0.35C Alloy and pure metals was investigated by using PDSC (pressure differential scanning calorimeter). As the pressure increased from 1 atm to 60 atm, the A<sub>s</sub> points of the ausformed martensite and the marformed martensite in Fe-30Ni-0.35C Alloy were lowered about 2~4°C at reverse transformation. This is why the volume change came down at phase transition (from martensite to austenite). As the pressure increased from 1 atm to 60 atm, A<sub>s</sub> points were constant or slightly increased. This is due to the promotion of carbide precipitation with increasing pressure. The enthalpy change of the ausformed martensite in Fe-30Ni-0.35C Alloy was increased by 10~14J/g. The melting points of the pure metals, Se, Sn, Pb, Zn and Te were slightly increased with increasing pressure. The enthalpy changes of the pure metals at melting were little changed or slightly increased with increasing pressure.

**Key words** : Fe-Ni-C alloy, Pure metal, Pressure, Enthalpy change, Reverse transformation

### 1. 서 론

우주, 항공, 반도체, 자동차 및 원자력산업 등 첨단산업이 급속도로 발전함에 따라 재료의 사용조건이 가혹해지고, 가혹한 사용조건에 잘 견디기 위해서는 종전보다 우수한 기능을 갖는 새로운 고기능재료 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 요구에 의해 최근에는 초고온이나 초고압 등의 극한환경을 이용하여 신소재를 제조하고자 하는 연구가 시도되고 있으며,<sup>1)</sup> 초고온, 초고압을 비롯한 초강력자장이나 무중력장등의 극한기술 연구는 종래의 기술로서는 제조할 수 없는 신소재개발 및 신물질창출연구의 핵심기술로서 각광을 받고 있다. 현재 초고온에 의한 플라즈마 상태의 활성을 이용하여 초미립자의 제조나 고용점 화합물의 합성이 시도되어 초고온 내연기관, 초고온 가스터빈 등이 개발되고 있다.<sup>2)</sup> 고압하에서의 물성연구는 1869년 Amagat<sup>3)</sup>에 의해 처음 실시된 이래 Bridgman<sup>4)</sup>에 의하여 본격적으로 연구, 발전되어 현재에는 다이아몬드 및 입방정질화보론의 합성과 같은 고압상의 신물질 제조로부터 압력에 따른 결정구

조의 변화<sup>5,6)</sup>, 압력유기상전이<sup>7)</sup>, 변태온도의 변화<sup>8)</sup>, 압력-온도 상태도<sup>9,10)</sup>, 공공농도<sup>11)</sup>, 열팽창계수<sup>12,13)</sup>, 초전도<sup>14,15)</sup>, 자성<sup>16)</sup>, 원자원경<sup>17)</sup>, 용융점변화<sup>18,19)</sup>, 재료의 과당응력, 항복응력, 피로강도, 크리프강도등에 미치는 압력의 영향에 대한 연구<sup>20)</sup>에 이르기까지 재료물성 및 금속학분야에서 압력은 온도와 함께 중요한 변수가 되고 있다. 물론 인조 다이아몬드나 입방정질화보론과 같은 물질을 제조한다든가 압력에 의한 재료물성변화를 검토하기 위해서는 50,000기압 이상의 초고압이 필요하고 그에 따르는 초고압 발생장치 등의 기술적인 문제가 뒷받침되어야 한다. 그러나 대기압 이상의 비교적 낮은 압력상태에서도 물성의 변화를 정밀 측정할 수 있다면 그 또한 유효한 기초자료로 활용할 수 있다고 생각한다. 이러한 배경하에서 본 연구에서는 70기압까지의 정수압을 가할 수 있고, 그 압력상태에서 열분석이 가능한 PDSC (pressure differential scanning calorimeter, Du Pont 9900) 장치를 가압수단으로 이용하였다. 시료로서는 Fe-30wt.%Ni-0.35wt.%C(이하 모두 wt.%) 합금과 몇가지 저용점의 순금속으로 하였다. Fe-30Ni-0.35C

합금에서는 가공열처리 (thermomechanical treatment) 에 의해서 결정구조, 미세조직, 냉간가공도가 서로 다른 조직들을 얻은 후, 이들 조직을 재가열처리 할 때의 상변태 온도 및 변태열에 미치는 압력의 영향을 조사하였다. 또한 여러 가지 저용점합금에서는 용융점 및 변태열에 미치는 압력의 영향에 대해서 조사함으로써 재료물성과 압력의 상관관계를 검토하고, 압력을 이용한 새로운 재료개발의 가능성과 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 Fe-30Ni-0.35C합금은 진공고주파유도로에서 전해철과 전해니켈을 용락시킨 다음, 가탄제로서 탄소분말을 첨가하고 Fe-Si 및 Ca-Si으로 2차례 탈산시켜 주조하였다. 주조된 합금은 30Ni, 0.35C 외에 0.001Si, 0.003P, 0.0017S를 함유하고 있으며, 계단냉각법에 의한 표면기록의 관찰을 통하여 결정된  $M_s$ 점은  $-138^\circ\text{C}$ 였다. 주조합금의 편석을 제거하기 위하여 Ar가스분위기의 관상로에서  $1100^\circ\text{C} \times 24\text{hr}$  균질화처리한 후  $1050 \sim 1100^\circ\text{C}$  범위에서 열간압연에 의하여 각 가공도별 시료의 두께를 조절하여 가공하였다. 열간압연이 완료된 시료는 Ar가스분위기의 관상로에서  $1150^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$  유지한 후 수냉하여 용체화처리하였다. 용체화처리에 의하여 균일한 오스테나이트조직으로 된 시료 중의 일부는 실온에서 여러 가지 가공도 (0%, 16%, 42%, 58%)로 냉간압연하여 가공 오스테나이트 (deformed austenite) 조직으로 한 다음, 액체질소 ( $-196^\circ\text{C}$ ) 중에 1hr 동안 유지시켜 오스폼드 마르텐사이트 (ausformed martensite, AM) 조직을 얻었다. 또 균일한 오스테나이트조직으로 된 시료 중의 나머지 일부는 먼저 액체질소 중에 1hr 동안 유지시켜 처녀 마르텐사이트 (virgin martensite, VM)로 한 다음 실온에서 여러 가지 가공도 (0%, 16%, 42%, 60%)로 냉간압연하여 마르폼드 마르텐사이트 (marformed martensite, MM) 조직으로 하였다. 이들 각 가공도별 조직시편이 재가열처리에 의하여 오스테나이트로 역변태할 때 압력에 따른  $A_s$ 점,  $A_f$ 점 및 엔탈피변화 ( $\Delta H$ )를 검토하기 위하여 PDSC를 사용하여 Table 1과 같은 조건에서 시험하였다. PDSC시험에서 마르텐사이트  $\rightarrow$  오스테나이트 역변태시에 얻은 흡열피크로부터,  $A_s$ 점은 기선 (base line) 과 변태가 시작되는 부분의 곡선의 기

Table 1. Test conditions of PDSC for the measurement of  $A_s$ ,  $A_f$  point and enthalpy change in Fe-30Ni-0.35C Alloy.

Articles	Test conditions
Sample size	6~9mg
N <sub>2</sub> gas pressure	1atm, 20atm, 40atm, 60atm
Heating rate	10°C/min
Heating range	300~500°C
Sampling interval	0.4 sec/point
Strandard sample	Indium(99.999%), Zinc(99.999%)
Temperature repeatability	$\pm 0.1^\circ\text{C}$

Table 2. Test conditions of PDSC for the measurement of melting point and enthalpy change in the pure metals.

Articles	Test conditions
Sample size	10~20mg
N <sub>2</sub> gas pressure	1atm, 20atm, 40atm, 60atm
Heating rate	10°C/min
Heating range	Se: 170~280°C Sn: 180~270°C Bi: 230~310°C Pb: 290~360°C Zn: 300~450°C Te: 300~500°C
Sampling interval	0.2 sec/point
Strandard sample	Indium(99.999%)

울기가 상호교차되는 점의 온도로 결정하였고,  $A_f$ 점은 변태가 완료됨을 나타내는 곡선의 변곡점이므로 Y축의 heat flow를 X축의 온도로 미분한 곡선의 극소점을  $A_f$ 점으로 결정하였다. 또한 엔탈피변화는 기선과 흡열피크로 닫힌 부분의 면적을 계산하여 식(1)에 의하여 결정하였다.<sup>21)</sup>

$$\Delta H = \frac{A}{m} (60BE\Delta qs) \quad (1)$$

$\Delta H$ : Enthalpy change (J/g)

$A$ : Peak area (cm<sup>2</sup>)

$m$ : Sample mass (mg)

$B$ : Time base scaling (min/cm)

$E$ : Cell calibration coefficient

$\Delta qs$ : Y-axis scaling (mw/cm)

여기서 (60BE $\Delta qs$ )의 값은 실험조건이 주어지면 일정한 상수가 되기 때문에 엔탈피변화는 피크의 면적을 구함으로써 직접 결정된다.

순도가 99.99~99.999%인 Se, Sn, Bi, Pb, Zn, Te 등 저용점 금속의 압력에 따른 용융점 및 엔탈피변화는 PDSC를 이용하여 Table 2와 같은 시험조건으로 측정하였다. 용융시 발생하는 흡열피크로부터 용융점 및 엔탈피변화를 구하는 방법은 상술한 바와 같다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 압력에 따른 $A_s$ 점, $A_f$ 점 및 엔탈피변화

Fe-30Ni-0.35C합금에서 가공열처리에 의하여 얻은 각 가공도별 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트 조직 시편의 오스테나이트로의 역변태에 미치는 압력의 영향을 검토하기 위하여 여러 가지 압력에서 각 시편의  $A_s$ 점,  $A_f$ 점 및 엔탈피변화를 측정하였다.

Fig. 1은 처녀 마르텐사이트의 역변태시 압력에 따른  $A_s$ 점 및  $A_f$ 점의 변화를 나타낸다. 압력이 증가함에 따라  $A_s$ 점은 미소하게 저하하여 작용압력이 1기압에서 60기압으로 증가할 때 약  $2^\circ\text{C}$  정도 저하하고 있으며,  $A_f$ 점은 압력의 증가에 따라 매우 미소하게 상승하여 1기압에서 60기압으

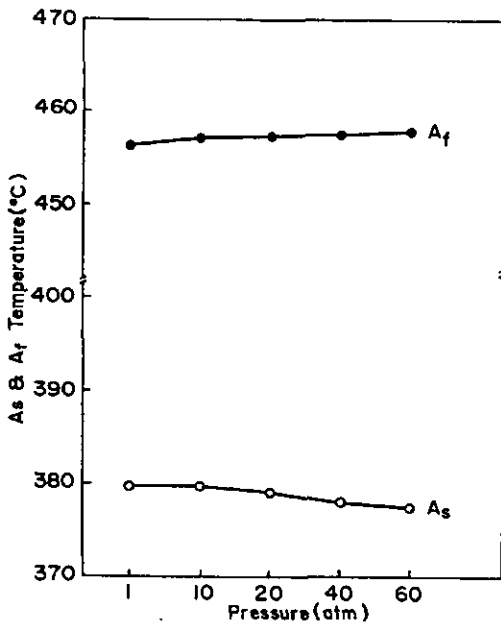


Fig. 1. The changes of A<sub>s</sub> and A<sub>f</sub> point with working pressure in the virgin martensite.

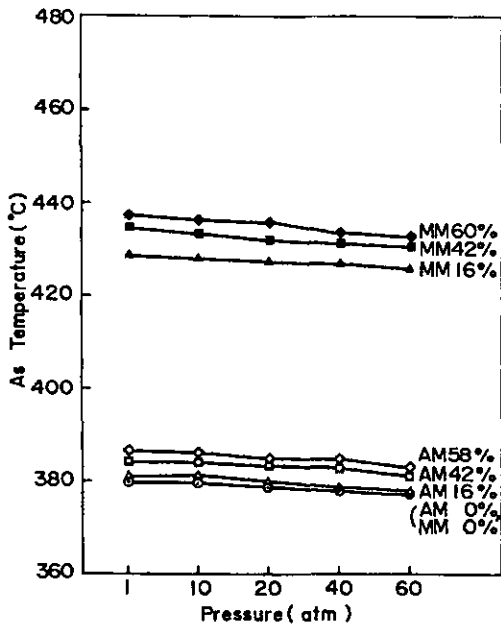


Fig. 2. The changes of A<sub>s</sub> point with working pressure in the ausformed martensite and the marformed martensite.

로 압력이 증가할 때 1.5°C 정도 상승한다.

Fig. 2는 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트의 역변태시 압력에 따른 A<sub>s</sub>점의 변화를 나타낸다. 가공도의 차이에 관계없이 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트의 A<sub>s</sub>점은 모두 압력이 1기압에서 60기압으로 증가함에 따라 2~4°C의 저하를 보인다.

Fig. 3 및 Fig. 4는 각각 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트의 역변태시 압력에 따른 A<sub>f</sub>점의 변화를 나타낸다. 오스폼드 마르텐사이트의 A<sub>f</sub>점은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 압력이 증가함에 따라 1.5~5°C 정도의 상승을 보이고 있으며, 특히 가공도가 큰 42% 및 58%의 경우

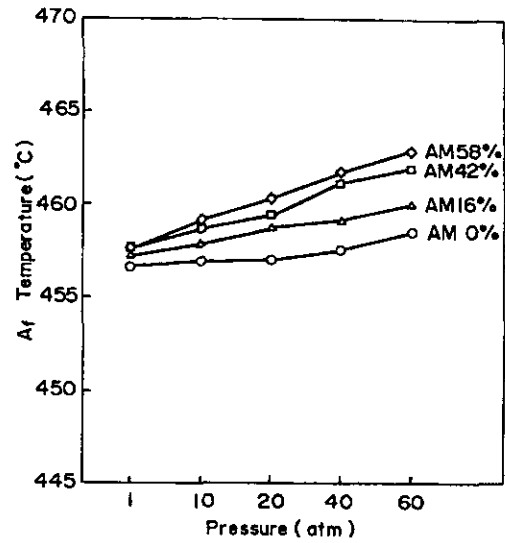


Fig. 3. The changes of A<sub>f</sub> point with working pressure in the ausformed martensite.

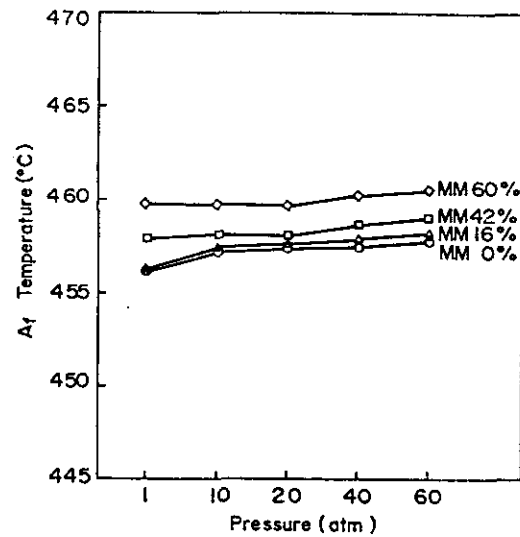


Fig. 4. The changes of A<sub>f</sub> point with working pressure in the marformed martensite.

A<sub>f</sub>점의 상승정도가 크다. 또한 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 마르폼드 마르텐사이트의 A<sub>f</sub>점은 압력의 증가에 따라 거의 변화없이 일정하거나 매우 미소한 상승을 보이고 있다. 열역학적으로 상전이에 미치는 압력의 영향은 Clausius-Clapeyron 식에 의해  $dT/dP = T\Delta V/q$ 로 나타낼 수 있다.<sup>23)</sup> 여기서  $q$ 는 상전이의 잠열,  $\Delta V$ 는 상전이시의 체적변화이다. 체적이 팽창하는 상전이는 압력이 높게 되면 상전이 온도가 낮아진다는 것, 즉 압력이 높아지면 체적이 작은 상이 안정하게 된다고 하는 것을 나타내고 있다. 본 연구에서 압력의 증가에 따라 A<sub>f</sub>점이 저하하는 것은 Clausius-Clapeyron식에서  $\Delta V$ 가 음의 값<sup>27)</sup>이 되기 때문이다. 그러나 A<sub>f</sub>점은 A<sub>s</sub>점의 경우와는 반대로 압력이 증가할수록 상승하는데 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 마르텐사이트→오스테나이트 역변태시 A<sub>f</sub>점 이상으로 가열함에 따라 잔류 마르텐사이트 중의 탄소는 탄화물로서 석출하려

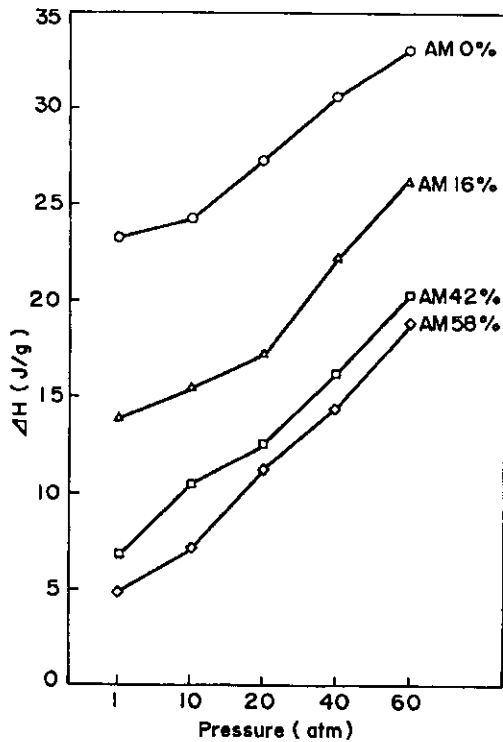


Fig. 5. The changes of  $\Delta H$  with working pressure in the ausformed martensite.

는 경향이 있는데 압력이 높을수록 탄화물석출이 촉진되어 (왜냐하면 탄화물석출로 체적이 감소하기 때문) 마르텐사이트 중의 탄소량이 적어지기 때문에  $A_1$ 점은 압력과 더불어 다소 상승하게 된다고 생각된다.

Fig. 5는 각 가공도별 오스폼드 마르텐사이트의 역변태 시 압력에 따른 엔탈피변화를 측정된 결과이다. 오스폼드 마르텐사이트의 엔탈피는 작용압력이 1기압에서 60기압으로 상승함에 따라 10~14J/g정도 증가한다. 일정한 압력 하에서 어떤 계가 I의 상태에서 II의 상태로 변할 때,  $H = V + PV$  ( $H$ : 엔탈피,  $V$ : 내부에너지,  $P$ : 압력,  $V$ : 부피)로 정의되는 엔탈피의 변화량,  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ 로 나타낼 수 있다. 여기서  $\Delta H$ 는 체적변화에 비례함을 알 수 있다. 그런데 응축상의 경우, 부피  $V$ 는 압력  $P$ 에 의해 거의 변하지 않기 때문에 압력변화에 따른 응축상의 엔탈피 변화는 매우 작다. 이와 같은 일반적인 사실에 비추어 볼 때, 본 연구에서도 마르텐사이트→오스테나이트 역변태는 고상에서의 상변태이고 또한 작용압력이 그다지 큰 상태에서의 실험은 아니기 때문에 엔탈피변화가 매우 작을 것으로 예상되는데도 불구하고 상당히 큰 변화를 보였다. 이러한 실험결과에 대한 원인을 제시하는 것은 현재로서는 매우 어려운 문제로 보이며, PDSC장치 자체의 구조적인 오차로부터 이론적인 원인구명에 이르기까지 전반적인 검토가 필요하다고 생각된다.

3.2 압력에 따른 저융점금속의 용융점 및 엔탈피변화

Fig. 6은 여러 가지 순금속의 용융점에 대한 압력의 영향을 측정된 결과이다. 작용압력이 1기압에서 60기압으로 증

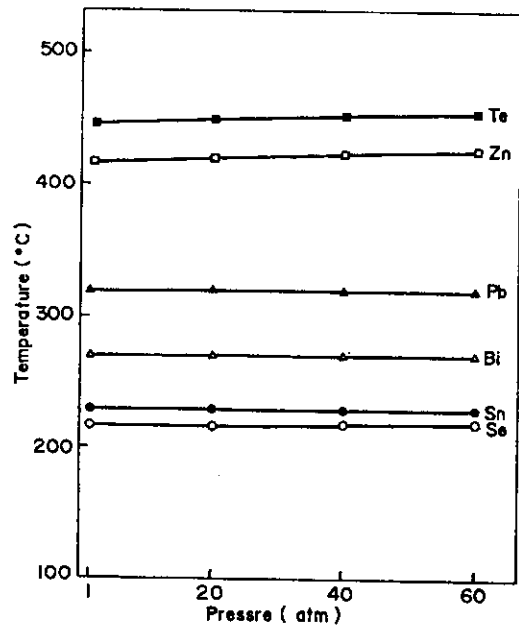


Fig. 6. The changes of melting point with working pressure in the pure metals.

가함에 따라 여러 가지 저융점 순금속의 용융점은 거의 변화가 없거나 1.0°C~2.5°C 정도 매우 완만하게 상승한다. 순금속 Bi를 제외한 Se, Sn, Pb, Zn, Te 등은 모두 압력이 증가함에 따라 용융점이 상승하는 것으로 보고 되고 있어서<sup>3,18,22)</sup>, 본 실험의 결과도 온도상승의 폭은 작지만 이미 보고된 결과와 잘 일치한다고 할 수 있다. Bi의 경우에는 압력의 증가에 따라 용융점이 저하하는 것으로 보고<sup>19)</sup>되었음에 비하여 본 실험에서는 거의 변화없이 일정하다.

고압하 용융곡선의 변화에 대하여 Simon<sup>23)</sup>이 보간법을 적용하여 얻은 Simon's fusion equation은 식(2)와 같다.

$$\frac{Pm + P}{A} = \left(\frac{Tm}{Tm.o}\right)^c \tag{2}$$

- $Tm$  : Melting point at applied pressure  $Pm$
- $Pm$  : Applied pressure
- $Tm.o$  : Melting point at zero applied pressure
- $A$  : Constant closely related to the internal pressure
- $C$  : Simon's exponent characteristic of the substance

또한 Grüneisen equation<sup>24)</sup> 또는 Murnaghan equation<sup>25)</sup>과 Lindemann's law<sup>26)</sup>를 조합하면 Simon's fusion equation은 아래와 같이 식(3)으로 고쳐쓸 수 있으며, 이 식이 일반적으로 고압력에 대해 많이 적용된다.

$$Pm - Pm.o = \frac{a}{B} \left[ \left(\frac{Tm}{Tm.o}\right)^B - 1 \right] \tag{3}$$

- $Pm$  : Applied pressure
- $Pm.o$  : Pressure at the origin of the fusion curve

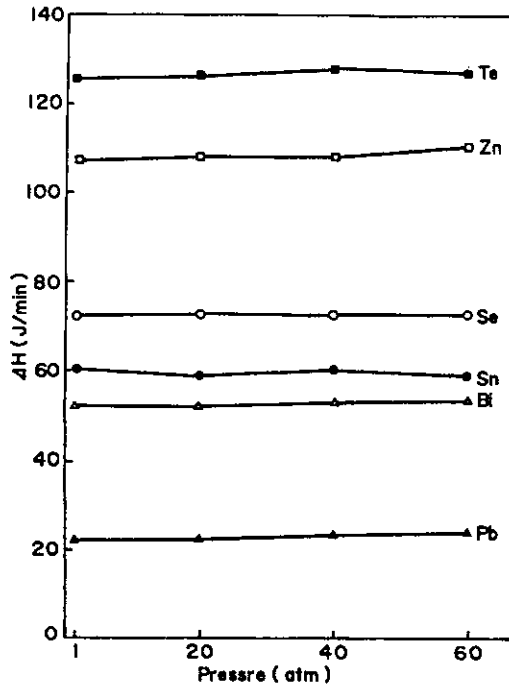


Fig. 7. Enthalpy changes of the pure metals with working pressure at melting.

$T_m$  : Melting point at pressure  $P_m$

$T_{m.0}$  : Melting point at pressure  $P_{m.0}$

$a$  : Constant (which is given in terms of the Grüneisen constant  $\gamma_m$  for the fusion curve)

$B$  : Exponent (which is related with Murnaghan equation)

본 실험의 결과도 위의 계산식과 대략 일치하지만 본 실험에서의 여러 가지 순금속의 용융점 변화는 매우 높은 고압력하에서 측정된 결과는 아니기 때문에 변화가 극히 완만하며 그 적용 의미도 작다. 그러나 작용압력이 1000기압 정도로 높게 되면 용융점은 상당히 크게 상승할 것으로 예상된다.

Fig. 7은 여러 가지 순금속의 용융시 압력에 따른 엔탈피 변화를 나타낸 것이다. Bundy와 Strong<sup>22)</sup>은 고온, 고압하에서 금속의 용융열은 대략적으로 압력의 증가에 따라 일정하게 유지되거나 또는 증가하는 것으로 보고하였다. Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서도 압력의 증가에 따른 순금속의 엔탈피(용융열)는 거의 변화가 없거나 미소하게 증가하고 있어서 그들의 결과와 일치하고 있다.

#### 4. 결 론

Fe-30Ni-0.35C합금과 몇가지 저융점 순금속의 상변태 온도 및 변태열에 미치는 압력의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Fe-30Ni-0.35C합금의 오스폼드 마르텐사이트 및 마르프드 마르텐사이트는 오스테나이트로의 역변태시 압력이 1기압에서 60기압으로 증가함에 따라  $A_1$ 점이 약 2~4

℃ 저하하며, 이것은 상전이시의 체적변화가 음의 값이 되기 때문이다. 또한 압력의 증가에 따라  $A_1$ 점은 변화없이 일정하거나 매우 미소한 상승을 나타내는데, 이것은 압력이 증가할수록 탄화물석출이 촉진되어 마르텐사이트 중의 탄소량이 적어지기 때문이다.

2) Fe-30Ni-0.35C합금의 오스폼드 마르텐사이트의 역변태시 엔탈피변화는 작용압력이 1기압에서 60기압으로 상승함에 따라 10~14J/g정도 증가한다.

3) 순금속 Se, Sn, Pb, Zn, Te 등의 용융점은 작용압력이 1기압에서 60기압으로 증가함에 따라 매우 완만하게 상승하며 Bi의 경우는 거의 변함없이 일정하였다.

4) 순금속 Se, Sn, Pb, Zn, Te, Bi의 용융시 엔탈피변화는 압력의 증가에 따라 거의 변화가 없거나 미소하게 증가한다.

#### 감사의 글

본 연구는 전북대학교 공업기술연구소의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 日本工業新聞編輯局刊, 最先端技術への 挑戦, 9 (1985).
2. B. Gill, J. M. Quets, T. A. Tylor and R. C. Rucker, Plasma and Detonation gun Ceramic and Ceramic Coating in Gas Turbine Engines, ASME-Paper 83-GT-266.
3. 金子武次郎, 三浦成人, 日本金屬學會誌, 第8卷 第7號, 473 (1963).
4. P. W. Bridgman, The Physics of High Pressure, G. Bell & Sons, London, Phys. Rev. 3, 153 (1952).
5. 岩崎, 日本金屬學會誌, 第13卷 第1號, 37 (1974).
6. H. Iwasaki, Y. watanabe and S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan, 35, 1265 (1973).
7. F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 41, 3809 (1964).
8. H. K. Mao, W. A. Bassett and T. Takahashi, J. Appl. Phys., 38, 2 (1967).
9. L. Kaufman and A. E. Ringwood, Acta Met., 9, 941 (1961).
10. S. V. Radcliffe, M. Schatz and S. A. Kulin, J. Metals, 2, 731 (1960).
11. H. Iwasaki, Jap. J. Appl. Phys., 第11回 高壓討論會講演要旨集, 83 (1969).
12. 上村 孝, 山田玄彦, 日本金屬學會誌, 10, 407 (1971).
13. D. L. Decker, J. Appl. Phys., 36, 157 (1965).
14. M. A. Il'ina and E. S. Itskevich, Sov. Phys. JETP Letters, 11, 15 (1970).
15. J. Witting, Phys. Rev. Letters, 24, 812 (1970).
16. A. Christou and N. Brown, J. Appl. Phys., 42, 4160 (1970).
17. J. S. Schilling and R. N. Shelton, Physics of Solids

- under High Pressure, North-Holland, 134 (1981).
18. G. C. Kennedy and R. C. Newton, Solids under Pressure, McGraw Hill, New York, 163 (1963).
  19. W. Klement, Jr., A. Jayaraman and G. C. Kennedy, Phys. Rev., **131**, 632 (1963).
  20. A. Taylor and N. J. Doyle, J. Appl. Cryst., **5**, 210 (1972).
  21. Du Pont Instrument Systems, Du Pont Thermal Analysis Technical Literature, Wilmington, New York, E-00972 (1989).
  22. F. P. Bundy and H. M. Strong, Solid State Phys., **13**, 117 (1962).
  23. F. E. Simon, Z. Elektrochem, **35**, 618 (1929).
  24. E. Gr neisen, Handbook der Physik, Springer Berlin, **10**, 1 (1926).
  25. F. D. Murnaghan, Finite Deformation of an Elastic Solid, Wiley, New York, 44 (1951).
  26. F. A. Lindemann, Phys. z. **11**, 609 (1910).
  27. 김학신, 방성원, 최종술, 양훈영, 금속표면처리, **14**, 3 (1981).