

초음파 전파특성을 이용한 열가소성 합성수지의 열화 평가

Degradation Assessment of Thermoplastic Synthetic Resin Using Propagation Characteristics of Ultrasound

전우상*, 김기진*, 권성덕*†

Woo-Sang Jeon*, Gi-Jin Kim* and Sung-Duk Kwon*†

초 록 경제성과 함께 다양한 기능성으로 유리 및 금속제를 대체하고 있는 고분자 합성수지인 플라스틱(plastic) 재료의 열화(thermal degradation) 및 열적 특성을 비파괴적으로 평가하기 위하여 초음파의 전파특성(속도 및 감쇠)이 사용되었다. 플라스틱 재료중 범용 열가소성 재료인 높은 투명도의 아크릴 수지(PMMA)에 대해 유리전이온도(T_g) 범위내에서 열화온도 및 열화시간에 따른 다양한 열화시편에 대해 전파특성 변화가 측정되었다. 열화가 진행될수록 감쇠는 증가하였고 속도는 감소함을 보였으며, 초음파 전파특성의 측정을 통해 열가소성 플라스틱 재료의 정량적 열화평가 및 유리전이온도(T_g) 영역의 정성적 추정이 가능하였다.

주요용어: 플라스틱, 아크릴 수지, 열화, 초음파 감쇠, 초음파 속도

Abstract A nondestructive ultrasonic technique was applied to evaluate the thermal characteristics and degradation of synthetic polymer resin (plastics) with better cost-effectiveness and functionality than glass and metal. Thermoplastic and transparent acrylic resin (PMMA) specimens were annealed at below the glass transition temperature (T_g), and the propagation characteristics (attenuation and velocity) were measured. The attenuation increased and the velocity decreased with thermal degradation. The results showed that the thermal aging of the specimens could be evaluated quantitatively and that the T_g could be evaluated qualitatively.

Keywords: Plastics, PMMA, Thermal Degradation, Ultrasonic Attenuation, Ultrasonic Velocity

1. 서 론

가소성(plasticity)을 가진 고분자 합성수지(polymer synthetic resin)인 플라스틱(plastics)은 다른 고분자 응용물질인 섬유나 고무와는 다르게 실온에서 분자 사슬이 고정되어 있고, 내부식성, 투명성, 경량성, 경제성, 비중대비 고강도, 가공성 등으로 인해 유리 및 금속의 대체 물질로 각광을 받고 있다. 플라스틱은 크게 열경화성(thermosetting)과 열가소성(thermoplastic) 재료로 분류되며, 열가소성은 그 용도에 따라 범용(common) 플라스틱, 기능성(engineering) 플라스틱(EP), 고기능성(super engineering) 플라스틱(SEP)으로 구분되거나 고분자 중

합체의 구조에 따라 비정질(amorphous) 및 결정성(crystalline)으로 분류된다. 범용 비정질 플라스틱으로는 우리에게 잘 알려진 PMMA, PVC, ABS 등이 있고 결정성으로는 PE, PP 등이 있다. 범용 플라스틱의 단점을 보완하고 금속의 대체효과를 위해 개발된 기능성 플라스틱으로는 PC, PBT, PET 등이 있다[1].

플라스틱이 높은 온도와 자외선 같은 환경에 장기간 노출되게 되면 물리화학적 영향을 받아 고유의 특성이 변하여 기대되는 성능을 만족하지 못하는 열화(thermal degradation, aging)가 진행된다. 고분자로 이루어진 플라스틱은 열에 의해서 변형, 유동 등의 물리적 변화와 함께 고분자 주

사슬 및 결사슬의 절단, 가교, 산화 등 화학적 변화를 동반한다[2]. 대부분의 플라스틱 제품의 성능 및 품질의 저하는 주로 고분자 물질의 열화에 의한 것이다. 열화는 통상적으로 결합의 발생이나 파괴에 이르는 전 단계의 진행과정으로, 열화의 정도와 진행속도는 제품의 수명예측의 주요한 판단기준이 된다.

그동안 범용 플라스틱 재료에 대한 연구는 주로 열적 거동과 신뢰성에 대한 연구에 집중되었다. 최근 플라스틱 분말재료에 대해 동역학적 열중량 분석(TGA) 결과 열화에 따라 활성화 에너지가 감소하고 열화의 진행이 가속됨을 보였으며, 압축 성형된 시편에 대한 가속열화시험 결과는 시편의 색상 증가와 유리전이온도(T_g)의 감소를 동반하였다[3]. 고기능 엔지니어링 플라스틱(HEP)인 PPS(poly phenylene sulfide) 필름에 대해 고온열화에 따른 열적특성, 미세구조 및 물성변화가 조사되었으며, 열이력을 위한 DSC(differential scanning calorimeter) 분석, 열분해 특성을 위한 TGA 분석 등 다양한 분석기법을 통해 녹는 온도(T_m) 및 결정화의 증가, 인장응력의 감소 및 색상 변화 등을 확인하였다[4]. 열가소성 플라스틱 수지와 탄소섬유를 결합하여 고기능 기계적 특성을 갖춘 섬유강화 복합재료에 대한 연구도 많이 진행되어, 고온 열화에 따른 결합 발생 거동[5]과 용매 확산 및 인장강도에 대한 연구[6] 등이 수행되어 왔다. 근관 충전용 치과재료인 열가소성 GP(gutta percha) 수지의 열적 특성(연화점, 유동성, 상변화) 등이 치과임상기술의 질적 향상을 위해 연구[7]도 수행되었다.

산업설비의 노후화에 따른 시설 및 열화 환경에 쉽게 노출되는 제품의 열화의 진단 및 수명예측 기술 개발의 필요성이 증대하고 있다. 국내의 경우 제작 및 가동에 대한 기술의 비약적 발전을 이루었으나, 유지·보수 및 수명연장을 위한 비파괴진단 및 열화 평가 기술 등의 정밀 진단 기술은 해외 선진국의 의존도가 상대적으로 높은 편이다. 최근 기능성 플라스틱의 획기적인 발전과 함께 시설, 장비, 부품 등에 열가소성(plastic) 수지의 활용이 기하급수적으로 증가하고 있고 열화 평가의 필요성이 증가하고 있으나, 이 분야에 대한 비파괴적 열화 평가 기법의 적용 및 개발은 국내외적으로 활성화 되어 있지 않다.

한편 초음파탐상기법은 이미 산업현장에서 널리 알려진 피검체의 상품성을 평가하기 위한 비파괴적 기법이다. 피검체 내부에 결함이 있는 경우가 결함은 통과하는 초음파의 산란 신호의 크기와 비행시간을 통해 피검체내 결함의 크기나 위치 등을 평가하는 기술이다. 결함이 없는 경우나 결함밀도가 매우 낮은 경우, 초음파의 전파속도와 감쇠는 피검체의 역학적 물성에 의해 결정된다. 초음파탐상법의 초기 연구는 주로 결함의 평가에 있었다면, 근자의 연구방향은 결함이진 단계인 열화(aging)의 정량적 평가에 관심이 모이고 있고 초음파 전파 특성, 유도초음파, 초음파의 비선형 현상 등을 이용한 열화 평가 연구들이 수행되었다[8-10]. 최근 표면탄성파를 이용하여 부식 열화 및 마모열화 등 표면지역 열화 평가를 위해 후방복사기법을 적용하였다[11]. 마모로 인한 열화의 결과로 나타난 잔류응력의 분포를 후방복사의 분산성으로 평가하여, 표면 내마모성을 강화시키기 위하여 인위적으로 약한 마모처리를 하는 길들이기 과정(break-in)에 대한 매카니즘을 밝히기도 하였다[12]. 열악한 환경에 있는 피검체체의 사용중(in-service) 모니터링을 통해 부품의 교체 시기나 개선방향 등을 결정하고, 결함 발생 매카니즘을 파악하는 연구는 세계적 추세이기도 하다.

최근 열가소성 플라스틱들에 대해 초음파의 감쇠 측정을 이용하여 열화 및 열적 거동을 정성적으로 평가한 연구가 수행되었으며, 열화의 초음파 감쇠 의존성은 열화과정에서 발생한 국부적 결함의 산란에 의한 것임을 밝혔다[13]. 그러나 열화는 결함밀도를 높일 뿐 아니라 시편의 탄성을 포함한 물성변화를 동반하므로 초음파의 전파 속도에도 영향을 미칠 것이 예상된다. 본 연구에서는 초음파 속도를 포함한 전파특성을 이용하여 열가소성 합성수지의 열화 정량적 평가를 수행한다. 합성수지(플라스틱)에 대한 열변형 온도를 고려한 다양한 열처리 온도와 열처리 시간으로 열화시킨 시편에 대해 초음파 전파특성(속도와 감쇠)를 측정한다. 합성수지의 열화 정도와 초음파의 전파인자 사이의 연관성으로부터 열화특성 및 열화거동을 분석하고 수지제품의 열화를 정량적으로 평가하는 기법의 개발 가능성을 타진하였다.

2. 실험

2.1. 시편

열화시험을 위한 범용 플라스틱 재료로 열가소성 고분자 합성수지인 아크릴(acrylic resin)이 준비되었다(규격: 20(t)×30×50 mm³). 통상적으로 PMMA(poly methyl metacrylate)로도 불리는 아크릴은 고도의 투명성으로 인해 유리의 대체물질로 많이 사용되며 비대칭 탄소 원자의 무질서 배열인 완전한 비정질 구조를 갖는다. 외부 환경에 대한 화학적 저항, 내풍화성, 투명도, 충격에 대한 우수한 특성으로 인해 용기류, 렌즈 및 선글라스, 항공기와 선박용 창, 광고판, 차량용 미등, 안전차폐물, 보호안경, 헬드 등 무수히 많은 분야에서 활용되는 재료이다. 그러나 열과 내후성에 취약하여 장기간의 고온과 자외선 환경 하에서 열화를 겪게 되면 제품의 성능과 수명에 영향을 받는다. Table 1은 PMMA의 물리적 특성에 관한 것으로 열변형 온도가 70°C-90°C 범위에 들기 때문에 온도에 의한 열화시험은 100°C 이하로 한정하였다. 본 논문에서는 열화시편 제작에 사용된 열처리 온도 범위가 대부분 열변형 온도 아래에 있어 열처리 과정 중 비교적 낮은 온도에서 가공화된 재료의 연화나 잔류응력 제거를 위한 열처리 과정인 “annealing”을 열처리의 영어 표현으로 사용하였다. 열처리 온도(annealing temperature) 및 열처리 시간(holding time)을 변화시켜가며 여러 조건의 열화시편을 제작하였다. 50°C 이하의 열처리는 열화 효과가 매우 작아, 50°C에서 100°C 사이에 10°C 간격으로 열화 온도를 정하였고, 열화시간은 60분까지 10분 간격으로 하였다. 시편의 균질 열화를 담보하기 위하여 항온 수조에서 열처리하였고, 아크릴의 함수율(0.1~1%)을 고려하여 충분히 시간이 지난 후 초음파 전파특성 측정이 이루어졌다.

Table 1 Physical properties of acrylic resin(PMMA)

Heat deflection temperature(°C)	70-90
Tensile strength (kg/cm ³)	650-730
Specific gravity	1.18
Refraction Index(n)	1.49
Rockwell Hardness	M 85-105

2.2. 초음파 전파특성의 측정

열화된 시편에 대한 초음파 전파특성 중 속도와 감쇠상수가 측정되었다. Fig. 1의 실험 개요도와 같이, 초음파 발생장치(ultrasonic pulser-receiver, Accu-Tron 1035UP)를 통해 5 MHz 협대역 탐촉자(Panametric 309A)에서 발생한 초음파는 시편에서 다중 반사된다. 펄스-에코법으로 획득된 RF 신호들은 디지털 오실로스코프(Lecroy LT 374)를 통해 가시화된 후, LAN을 통해 컴퓨터에 저장되고 분석되었다.

획득된 파열들의 RF 신호인 Fig. 2에서 보인 것과 같이 1차 후면(back wall) 반사된 신호의 크기, A_1 과 2차 반사 신호의 크기, A_2 의 비를 이용해 감쇠상수, a 가 계산되었고, 감쇠상수의 정의는 식(1)과 같다. 초음파의 속도, v 역시 1차 RF 신호와 2차 RF 신호의 정점사이 시간, Δt 를 측정 후 식(2)에 의해 계산되었다. 두 식에서 d 는 공히 시편의 두께이다. 높은 투명도를 가진 아크릴 수지의 열화 정도를 시각적으로 확인하기 위하여 광학현미경(X50)으로 관찰되었다.

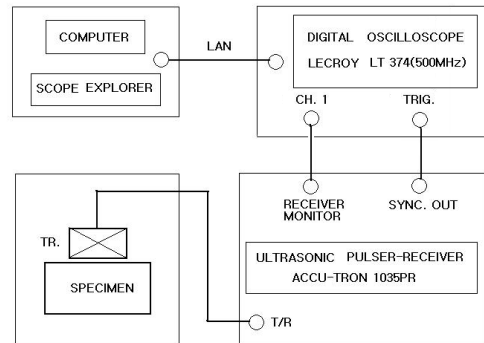


Fig. 1 Block diagram of experimental setup

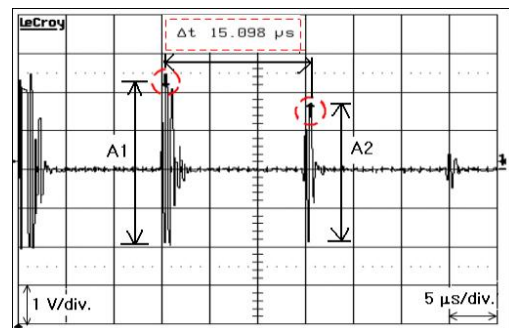


Fig. 2 Multiply-reflected RF signals for velocity and attenuation measurement

$$\text{감쇠상수, } \alpha \text{ (dB/mm)} = \frac{20 \log(A_1/A_2)}{2d} \quad (1)$$

$$\text{속도, } v \text{ (m/s)} = \frac{2d}{\Delta t} \quad (2)$$

3. 결과 및 논의

3.1. 열처리 시간 의존성

열화시편을 제작하기 위한 최적의 열처리 시간 조건을 탐색하고, 열처리 시간이 열화에 미치는 영향을 살펴보기 위해 50°C, 75°C 그리고 100°C의 3가지 열처리 온도에 대해 각기 10분 간격으로 열처리 시간을 변경해가며 시편을 제작한 후, 각 시편에 대한 감쇠상수를 측정하였다. Fig. 3에서와 같이 열처리 온도가 높을수록 감쇠가 크고 열화 시간에 비례해서 감쇠가 증가하는 경향을 보여주었다. 감쇠의 변화율은 열처리 온도에 비례하고 시간에 따라 줄어드는 경향을 보였고 열처리 시간에 따른 감쇠변화는 열처리 온도에 의해 결정되는 감쇠영역의 범위 내에서 이루어져서, 열화의 주요인은 열처리 시간보다는 열처리 온도임을 확인할 수 있었다. 특이한 점은 100°C 시편의 열처리 시간 의존성에서 보인다. 열처리 시간에 따라 급격히 증가하던 감쇠상수는 30분을 기점으로 다시 감소하다가, 그 변화율이 둔화되는 경향을 보인다. 열변형 온도(Table 1)를 넘는 100°C에서의 열화는 열화시작과 함께 비정질 플라스틱의 연화 및 유동이 동반되는 열화과정이다. 열화 시간이 경과함에 따라, 고분자 사슬의 절단과 산화 그리고 균열밀도의 증가로 인해 초음파의 산란이 증가하여 감쇠상수가 열처리 시간과 함께 증가하는 경향이 30분 내에서 유지되는 것은 시편 전체(두께 200 mm)에 충분한 열확산을 위해 최소 30분의 열처리 시간이 필요함을 보여준다. 한편 30분 이상에서 감쇠경향이 반전된 것은 비정질 특성이 급격히 변화는 유리전이온도(glass transition temp.) 이상에서의 물성변화와 충분한 유동으로 인한 산란인자의 감소로 해석되며 이에 대한 종합적인 추가 연구가 필요하다. 열화에 가장 큰 영향을 미치는 열화 온도 의존성을 살펴보기 위해서 열처리 시간을 특정함에 있어, Fig. 3의 열처리 시간 의존특성으로부터 30분의 열처리 시간이 실험에

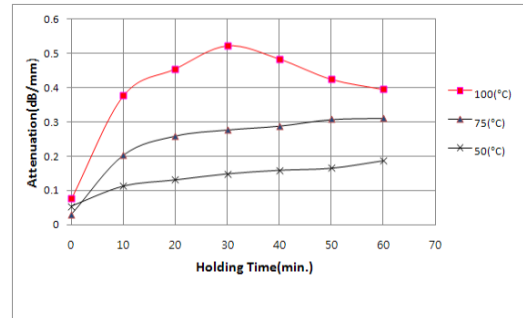


Fig. 3 Attenuation versus holding time at 50°C, 75°C and 100°C

사용된 열화를 위한 열처리 온도 범위 내에서 가장 적절하다고 결론지었다.

3.2. 열화온도 의존성

Fig. 4는 30분의 고정된 열처리 시간에 열처리 온도를 10°C씩 증가해가며 제작된 열화시편에 대한 초음파 속도 측정 결과이다. 열화시키지 않은 시편의 온도는 실온에 맞추어 20°C로 설정하였으며, 유용한 변화가 예상되는 50°C를 열화 시작 온도로 하였다. Fig. 4에서 보듯이 70°C까지는 너무나 선형적인 열처리 온도의 속도 의존성을 보여주다가 그 이후에서는 거의 속도의 변화가 나타나지 않는다. 70°C 이하의 열처리 온도에서의 선형적인 변화는 실험에 사용된 범용 아크릴 (PMMA)의 비정질 특성으로 보인다. 비교적 낮은 온도에서도 고분자 사슬의 저분자화와 탄성변화가 온도에 비례하여 나타남을 알 수 있고, 초음파 속도 측정으로 초기 열화의 정량적인 평가 가능성을 보여준다. 70°C를 기점으로 속도 의존성 큰 전이는 비정질 재료의 유리전이 현상과 관련이 예상된다.

Fig. 5는 Fig. 4와 같은 시편에 대한 감쇠상수의 측정결과이다. 속도 의존성처럼 명확한 경향의 전이는 보이지 않으나, 열처리 온도에 따라 감쇠상수가 크게 증가하고 있고, 20°C-50°C, 50°C-80°C 그리고 80°C-100°C의 3단계로 감쇠상수 변화율의 변화가 구분된다. 20°C-50°C의 낮은 열처리 온도 영역에서는 가장 낮은 감쇠 증가율의 저온 열화를 보여주며, 시편이 낮은 온도에서도 미세균열 같은 산란인자의 발생과 변화가 있음을 말해준다. 비록 낮은 온도이지만 기발생한 미세

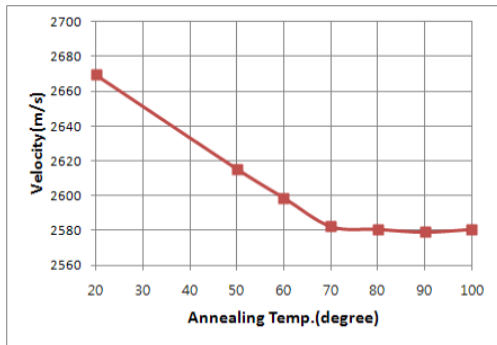


Fig. 4 Velocity versus annealing temperature (holding time:30 min.)

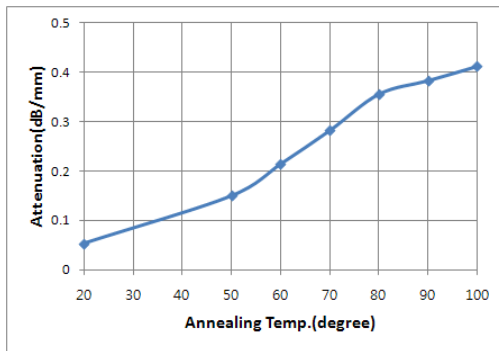


Fig. 5 Attenuation versus annealing temperature (holding time:30 min.)

균열들은 플라스틱 제품의 이력으로 남아 추후 사용조건에 영향을 미칠 수 있으므로, 제작연도나 사용기한에도 관심을 가져야 할 것으로 본다. 50℃-100℃에서의 감쇠증가는 열화가 열처리 온도에 비례하여 비교적 선형적으로 증가하여, 감쇠상수 측정으로 열화의 정량적 평가가 가능함을 보여준다. 초음파의 감쇠는 주로 전파동안 매질 내에서 파동의 흡수와 산란에 의해 결정된다. Fig. 6은 (a) 미열화시편과 (b) 100℃ 열화시편의 50배 배율의 광학현미경 사진 비교이다[13]. 열화 처리를 하지 않은 시편에서 보이는 검은 반점들은 수 μm 이내인데 반해 100℃에서 30분 열화된 시편의 원형결함들은 거의 200 μm 에 달한다. 아크릴 내 초음파(종파)의 속도는 2600 m/s 전후 (Fig. 4)이며 실험에 사용된 초음파 중심주파수는 5 MHz 이므로 매질 내 초음파의 파장은 약 520 μm 정도이다. 이 경우 100℃ 열화시편의 결함 크기조차 초음파 파장보다 작아, 산란에 의한 감쇠가 결함 크기의 세제곱에 비례하는 레일리

산란 영역(Rayleigh scattering)[14]에 해당하므로, Fig. 5에 보여진 열처리 온도에 따른 감쇠상수의 증가는 열화온도가 높아지면서 고분자의 분리, 균열 및 균열밀도의 증가 그리고 새로운 결함의 발생과 성장에 의한 것으로 판단된다.

3.3. 열적거동

고분자 합성수지라 불리는 플라스틱의 단점은 내열성이다. 폴리머 알로이(polymer alloy)나 섬유 강화기법으로 내열성 및 강성의 개선이 많이 이루어져 많은 산업분야에서 금속을 대체하고 있다 [1]. 그러나 열가소성 범용 플라스틱들은 엔지니어링 플라스틱에 비해 낮은 열변형 온도를 갖는다. 고분자 재료의 열적거동을 보면, 수지의 비결정성(amorphous)으로 인해 열을 받으면 분자의 미시적 브라운 운동(micro-Brownian motion)이 개시되어 유리처럼 상변화 없이 열적거동의 변환점을 보이는 유리전이온도(T_g , glass transition temperature)가 존재한다. 이 온도를 기점으로 플라스틱은 연화(softening)를 시작하고 열팽창계수, 비열, 탄성율 등의 급격한 변화를 겪는다. 유리전이온도의 측정은 주로 열적거동을 조사하여 결정되며 시차 주사 열량계 측정법(DSC)이나 동적점탄성법(RMS) 등의 방법이 있으며 측정법에 따라 전이온도값이 조금씩 다르게 나타난다[1,3]. 열변형 특성값으로 연화의 정도를 주어진 하중에 대한 저항값으로 결정하는 연화점(T_s , Vicat softening point)이나 열변형 온도(HDT, heat distortion temp.) 등이 있다. 비결정성 플라스틱에는 소개된 유리전이온도, 연화점, 열변형 온도가 거의 비슷한 값을 가지고 있으나 주어진 자료들에서 보면 연화점이 유리전이점보다 약간 높게 나타나고 있다[1].

Fig. 4의 속도의 열화온도 의존성에서 보면 70℃에서부터 초음파 속도는 더 이상 감소하지 않고 일정한 값을 보이는 전환점을 보여준다. Fig. 5에서는 80℃에서부터 감쇠계수 변환율의 세 번째 단계가 시작됨을 알 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5에서 보여준 경향의 분명한 전환점들은 열변형 개시시점을 대변하는 연화점(T_s)이나 유리전이온도(T_g)과 밀접한 관련이 있을 것으로 본다. 명확한 분석을 위해 Fig. 7에 온도에 따른 감쇠와 속도의 변화율($\Delta\alpha/\Delta T$, $\Delta v/\Delta T$)을 비교하였다.

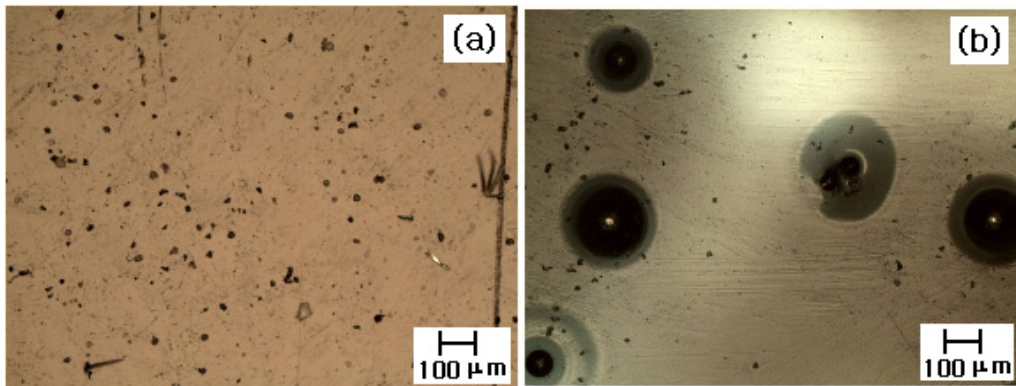


Fig. 6 Specimen surfaces by optical microscopy, X50) on (a) not annealed and (b) annealed(100°C, 30 min.) specimens

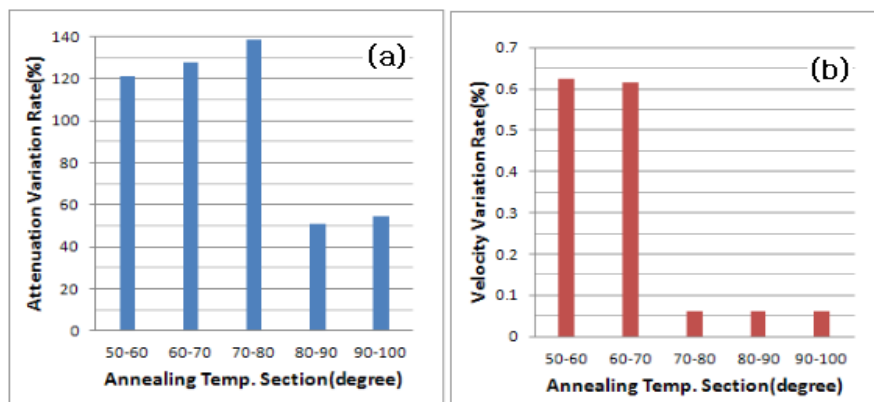


Fig. 7 Temperature-sectional variation rates(%) of (a) attenuation and (b) velocity(holding time: 30 min.)

Fig. 7(a)에서 감쇠의 변화율과 Fig. 7(b)에서 속도의 변화율 모두 70°C-80°C 영역에서 큰 변화를 보이며 급격히 작아지고 있다. 이 값들은 통상적으로 알려진 아크릴 수지(PMMA)의 열변형 온도 범위(Table 1)에 들어가므로 연화점 또는 유리전이온도로 추정할 수 있고, 초음파 속도 및 감쇠의 변화율에 의한 플라스틱 재료의 열변형 특성 평가에의 활용 가능성도 열어둔다.

4. 결론

열가소성 플라스틱 재료의 열화 및 열적거동을 평가하기 위해 인위적으로 열화 처리된 아크릴(PMMA) 시편에 대한 초음파 전파특성들이 측정되었다. 열화시편 준비를 위해 열처리 시간은 초음파 전파특성의 선형적 변화 범위를 고려하여 결정하였고, 열변형 온도 범위 내에서 열화를 위

해 열처리 온도의 변화를 주어 단계적 열화시편을 제작하였다. 열화시편 내에서 전파되는 초음파의 감쇠는 열화가 심해질수록 선형적으로 증가하다가 열변형이 예측되는 온도이후에서는 증가율이 감소하는 경향을 보여 주었다. 측정된 초음파 속도는 열화온도 증가에 따라 선형적 감소하다가 더 이상 온도에 의존하지 않는 전이현상을 보여주었다. 감쇠상수 및 속도의 온도에 따른 변화율로 분석한 결과 열적거동과정에서 확실히 구분되는 전이영역이 확인되어 연화점(softening point)이나 유리전이온도(glass transition temp.) 같은 열변형 온도의 간접적 측정 가능성을 보여주었다. 결론적으로, 열화시간 및 열화온도에 대한 초음파 속도와 감쇠상수의 측정과 논의로부터 초음파 전파특성의 평가기법이 열가소성 플라스틱의 열적거동과 열화과정에 대한 정량적인 분석 도구가 될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

“이 논문은 2013년도 안동대학교 학술연구조성 사업(연구교수)에 의하여 연구되었음”

참고문헌

- [1] New Material Research Group, “Functional Plastics,” Gyun Ji, Seoul (2003)
- [2] S. H. Hamid, M. B. Amin and A. G. Maadhah Eds., “Handbook of Polymer Degradation,” Marcel Dekker, New York (1992)
- [3] C. G. Lim, J. Y. Kim and S. H. Kim, "Thermal degradation behavior and reliability analysis of plastic materials for household electric appliances," *Polymer(Korea)*, Vol. 29, No. 5, pp. 508-517 (2005)
- [4] M. J. Ham, "Effects of high temperature annealing, UV irradiation, CNT addition on the properties of poly," Ph.D. thesis, Soongsil University (2011)
- [5] R. W. Hertzberg and J. A. Manson, “Fatigue of Engineering Plastics,” Academic Press, New York (1980)
- [6] D. H. Sung, "Stress dependent diffusion of the high performance thermoplastic composites and its structural defects," M.S. thesis, Dankook University (1992)
- [7] O. S. Han, "A study on the thermal behaviours of thermoplastic endodontic obturating materials," M.S. thesis, Jeonnam University (2012)
- [8] U.-S. Park, I.-K. Park, D. H. Kim and H. K. An, "Aging degradation assessment of materials by ultrasonic characterization," *Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol. 22, No. 2, pp. 149-154 (2002)
- [9] I.-K. Park, U.-S. Park, S. Y. Lee, S.-I. Kwon, Y. Cho and S. H. Yoo, "Degradation estimation of 2.25Cr-1Mo steel by ultrasonic guided wave," *Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol. 21, No. 4, pp. 415-424 (2001)
- [10] Y. H. Choi, H. M. Kim, K. Y. Jhang and I. K. Park, "Application of non-linear acoustic effect for evaluation of degradation of 2.25Cr-1Mo steel," *Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol. 22, No. 2, pp. 170-176 (2002)
- [11] S. D. Kwon, S. J. Song, D. H. Bae and Y. Z. Lee, *KSME International Journal*, Vol. 16, No. 9. pp. 1084-1092 (2002)
- [12] S. D. Kwon, S.-J. Song, Y. H. Kim and Y. Z. Lee, "Stress gradient weighted by surface acoustic wave displacement: A tool for understanding break-In procedure in friction wear test," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44. No. 8. pp. 6255-6260 (2005)
- [13] W. S. Jeon, J. H. Choi and S. D. Kwon, "Evaluation of the thermal behavior of a plastic material by using ultrasonic attenuation measurements," *New Physics: Sae Mulli*, Vol. 63, No. 3, pp. 302-306 (2013)
- [14] E. P. Papadakis, "Revised grain-scattering formulas and talbes," *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol. 37. pp. 703-710 (1965)