

초음파현미경의 고주파 초음파 탐촉자를 이용한 코발트기 초내열합금강의 열화평가

Evaluation of the Thermal Degradation in Co-based Superalloy using High Frequency Transducer of Scanning Acoustic Microscope

박익근*[†], 조동수*, 김용권**, 임재생***, 김정석****

Ik-Keun Park*[†], Dong-Su Cho*, Yong-Kwon Kim**, Jea-Seang Lim*** and Chung-Seok Kim****

초 록 V(z)곡선법을 이용한 코발트기 초내열합금강의 열화도 평가 유용성 유무를 고주파 초음파 탐촉자를 이용하여 실험적으로 검증 하였다. 코발트기 초내열 합금이 고온에서 장시간 노출되었을 때 일어나는 미세조직의 변화를 모사하기 위해서 인공열화를 실시하였다. 여로하에 미치는 초음파 음속의 영향을 고찰하고자 10 MHz를 이용하여 펄스-에코법으로 종파의 음속을 측정하고 200 MHz를 사용하여 V(z)곡선법으로 누설탄성표면파의 음속을 측정하였다. 두 초음파의 음속은 열화시간에 따라서 감소 하였다. 더욱이, 저주파수 종파의 음속변화는 거의 없었지만, 고주파수 누설탄성표면파의 음속변화는 열화시간에 따라서 최대 4.7%의 변화를 나타내었다. 열화에 따른 경도의 변화와 누설탄성표면파의 음속 변화는 양호한 상관관계를 나타내었다. 따라서 열화도 평가에 고주파 탐촉자를 이용한 초음파 현미경의 V(z)곡선법이 유용함을 알 수 있었다.

주요용어: 초음파현미경, V(z)곡선법, 누설탄성표면파(LSAW), 열화, 감쇠

Abstract The feasibility of V(z) curve method of scanning acoustic microscope using high frequency transducer was experimentally studied for assessment of the thermal degradation in Co-based superalloy. Thermal degradation was performed to simulate the microstructural changes in Co-based superalloy arising from long term exposure at high temperature. Longitudinal wave velocity measured by pulse echo method using 10MHz transducer and leaky surface acoustic wave (LSAW) velocity measured by V(z) curve method using 200MHz transducer were measured to investigate the effect on thermal degradation. Ultrasonic velocity decreased as the aging time increased in both ultrasonic waves. Moreover, the low frequency longitudinal wave velocity decreased a little. Otherwise, the high frequency LSAW velocity drastically decreased up to a maximum of 4.7% at the aging time of 4,000hours. A good correlation was found between LSAW and Vickers hardness. Consequently, V(z) curve method of SAM using high frequency transducer could be a potential tool for assessing thermal degradation.

Keywords: scanning acoustic microscope, V(z) curve method, leaky surface acoustic wave, degradation, attenuation

1. 서 론

재료의 표면 미세조직변화에 대한 기존의 금속학적인 평가법들은 표면의 국소부위에 한정됨으로써 재료 내부에 대한 평가법으로는 부적절하다. 그러나, 정밀한 모터 제어기술, 신호처리기술 그리고 압전소자 기술의 발달로 미소 변화 계측의 재현성과 고 분해능 향상은 재료의 표면뿐만 아니라 내부의 이미지 평가를 가능케 하였다. 또한, 재료의 탄성적 성질에 민감한 초음파특성을 이용하므로 미소부위에서 누설탄성표면파(LSAW)의 음속측정이 가능한 초음파현미경(SAM)에 대한 연구[1,2]가 최근 들어 활발히 진행되고 있다. 아직도 초음파현미경은 많은 한계를 가지고 있지만 앞으로 주변산업의 발전과 함께 재료 특성평가에 있어 더욱더 유용한 평가법으로 주목 받고 있다.

가스터빈 부품중 1단 정익 블레이드는 약 800~900 °C 범위의 고온에서 무부하 상태로 장시간 노출되기 때문에 주로 Co기 초내열합금강이 사용되고 있다. 그러나, 가스터빈은 잦은 기동 및 정지에 의한 열피로 균열이 발생하고 있으며 또한, 고온에서 장시간 노출됨으로써 탄화물 조대화 및 표면층 고용강화 원소의 고갈 등의 재질열화 현상이 발생된다. 열화도 평가방법과 시스템이 적절히 행해지면 가스터빈의 수명이 연장될 수 있으며 발전설비의 신뢰도 향상에 기여 할 수 있기 때문에 그 중요성이 크다고 할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 V(z)곡선법을 이용한 재료 열화평가법의 유용성 유무를 확인하고자 하였다. 이를 위해 먼저 탄소강(SM45C)에서 예비 실험과 시뮬레이션을 했다. 이를 바탕으로 인공 열화된 코발트기 초내열 합금강에 대해 열화에 따른 미세조직의 변화와 기계적 특성을 규명하고 종파초음파의 음속 및 감쇠계수의 변화를 측정하였다. 또한, 초음파현미경의 V(z)곡선법을 이용하여 누설탄성표면파의 음속과 진폭의 변화를 계측함으로써 열화에 따른 미세조직의 변화와 기계적성질 그리고 비파괴평가 파라미터와의 상관관계를 확인하였다.

2. 초음파현미경

2.1. 초음파 탐촉자

탐촉자의 렌즈를 구형으로 하여 초음파빔을 집

속시켜 시험편에 조사하면 시험편의 표면과 내부의 재료특성에 따라서 반사파와 투과파가 발생한다. 이 파들의 변화를 계측하여 화상으로 나타내는 것이 초음파현미경이다. Fig. 1은 초음파현미경 센서 구성 요소와 초음파의 간섭을 보여주는 개략도이다. 탐촉자의 구성요소는 압전현상이 일어나는 압전소자(ZnO), 그리고 압전소자에서 생성된 초음파가 재료에 집속될 때 렌즈와의 구면수차를 작게 만들기 위한 사파이어매질(Sapphire rod)로 구성되어 있다.

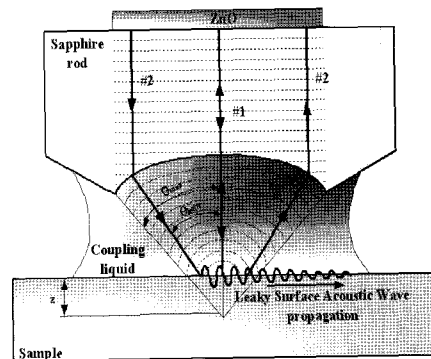


Fig. 1 Details of acoustic lens and interference of acoustic waves

2.2. V(z)곡선을 이용한 표면파 음속측정

초음파현미경의 특징으로 V(z)곡선법이 있으며, 이는 재료의 국소부위에서 누설탄성표면파의 속도를 정밀하게 측정해 음속에 의한 재료의 특성을 파악할 수 있는 장점을 가지고 있다. Fig. 1에서 시험편에서 직접 반사해오는 #1과 렌즈에서 시험편 표면에 대해 제 2 임계각(θ_{LSAW})으로 입사해 누설탄성표면파가 시험편의 표면을 따라 전파하여 대칭적인 경로를 따라 수신되는 #2와의 간섭(interference)에 의해 V(z) 곡선은 다음과 같이 표현할 수 있다[1].

$$V(z) = V_{\#1}(z) + V_{\#2}(z) \quad (1)$$

초점을 시험편의 표면에서부터 시험편 내부로 z(-)값을 변환시키면 #1과 #2의 파장 간섭에 의해 증폭과 감쇠가 일어나며, 이 간섭패턴을 통해 V(z) 곡선을 얻을 수 있다. #1과 #2의 간섭은 위상차에 의해 설명될 수 있고, #1과 #2의 위상은 다음의 식 (2)과 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$\delta_{\#1}(z) = -2k_w \cdot z \quad (2)$$

$$\delta_{\#2}(z) = \frac{-2k_w \cdot z}{\cos \theta_{LSAW}} + 2k_{LSAW} \cdot z \cdot \tan \theta_{LSAW} \quad (3)$$

여기서 k_w 접촉매질(증류수)의 종파의 파수, z 는 시험편내의 초점거리, k_{LSAW} 는 시험편에서의 파수를 나타낸다. 파수 k 의 정의는 다음 식 (4), (5)와 같다.

$$k_w = \frac{2\pi f}{V_w} \quad (4)$$

$$k_{LSAW} = \frac{2\pi f}{V_{sample}} \quad (5)$$

여기서 f 는 초음파의 주파수이고, V_w 는 접촉매질층(증류수)에서의 종파음속, V_{sample} 은 시험편에서의 누설탄성표면파의 음속이다. 또한, θ_{LSAW} 는 스넬의 법칙에 의해 누설탄성표면파가 존재하는 제2임계각으로 식 (6)과 같이 나타낸다.

$$\theta_{LSAW} = \sin^{-1}\left(\frac{k_{LSAW}}{k_w}\right) \quad (6)$$

단위거리의 이동에 대한 #1과 #2의 상대적 변화 ξ 는 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\xi = \frac{\delta_{\#2}(z) - \delta_{\#1}(z)}{z} = 2 \left[k_w \left(1 - \frac{1}{\cos \theta_{LSAW}} \right) + k_{LSAW} \cdot \tan \theta_{LSAW} \right] \quad (7)$$

식 (7)에서 k_{LSAW} 을 앞에서 정의한 스넬의 법칙을 이용하여 파장 식으로 정리하면 식 (8)과 같이 Δz 를 구할 수 있다. 이는 파장간섭에 의한 Δz 이며 $V(z)$ 곡선의 간섭파형인 $\Delta z[1,2]$ 이기도 하다.

$$\Delta z = \frac{V_w}{2f(1 - \cos \theta_{LSAW})} \quad (8)$$

위의 식에서 V_{LSAW} 를 만들기 위해 $\cos \theta_{LSAW}$ 를 스넬의 법칙에 대입해 정리하면 누설탄성표면파의 전파속도 V_{LSAW} 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$V_{LSAW} = \frac{V_w}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{V_w}{2f\Delta z}\right)^2}} \quad (9)$$

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

본 연구에 사용한 초음파현미경 계측시스템의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

초음파현미경은 HITACHI사에서 제작한 HSAM 220을 사용하였으며, 비스트파의 주파수범위는 5~ 200 MHz이고, 탐상범위는 최소 0.3×0.2 mm에서 340×340 mm까지 가능하다.

10 MHz 종파 시험은 펄서/리시버로 고풍출력 초음파 발생기(Ritec, RAM10000)를 이용하였으며 펄스 에코법을 사용하였다. 아날로그/디지털 변환(A/D convert) 및 데이터 수집을 위해 디지털 스트리치 오실로스코프(Lecroy, 9374M)를 사용하였으며 오실로스코프의 샘플링 주파수는 1 GHz이었고, 시간영역의 분해능은 1 nsec이다. 또한, 잡음 신호를 제거하기 위해 1,000회의 시간 평균을 낸 신호를 최종적으로 얻었다. 사용한 탐촉자는 중심주파수가 10 MHz 인 panametrics사의 광대역형 종파 탐촉자를 사용하였으며 사용된 탐촉자의 지름은 0.25인치이다.

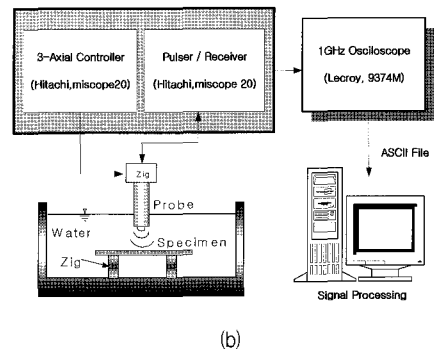
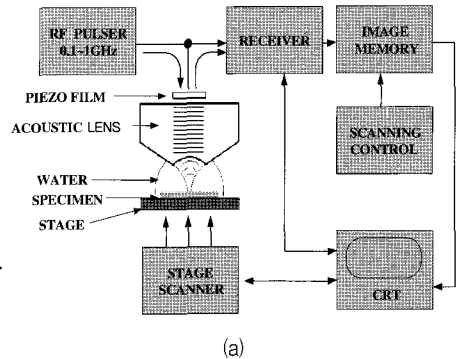


Fig. 2 Schematic diagram of (a) scanning acoustic microscope system (b) immersion method

3.2. 열화시험편

코발트기 초내열 합금강인 FSX414는 GE사에서 제조된 주조재를 정익블레이드 장착열처리 조건에 따라 대기중에서 용체화처리 후 석출 열처리를 행한 것을 공급 받아 사용하였다. 화학적 조성은 Table 1과 같으며, 인위적으로 고온에서 열화된 미세조직의 변화를 모사하기 위해 1,100°C에서 최대 4,000시간까지 가속열처리를 실시하였고, 그 조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 1 Chemical composition of the FSX414

	Co	Cr	Ni	W	C	B	Si	Mn
Wt.%	Bal.	29.5	10.5	7.0	0.25	0.01	0.9	0.6

Table 2 Artificial aging heat treatment conditions

	Time(hr)				
1100°C	500	1000	2000	3000	4000

3.3. 실험방법

누설탄성표면파의 음속 측정에는 다중으로 반사된 신호를 통한 V(z)곡선법을 사용하였다. 이때 표면에서의 에코를 최대 음압으로 표면에 포커싱하는 일반적인 V(z)곡선과는 다르게 표면에 두 번 반사된 에코를 최대 음압으로 포커싱하도록 한다. 이렇게 하여 누설탄성표면파의 음속은 다음 식 (10)에 의해 구하게 된다[3,4].

$$V_{LSAW} = \frac{V_w}{\sqrt{1 - (1 - \frac{V_w}{4f\Delta z'})^2}} \quad (10)$$

여기서, $\Delta z'$ 은 두 번 반사된 에코의 #1과 #2의 간섭에 의한 위상지연(phase lags)이며, $\Delta z = 2\Delta z'$ 이 된다. 그리고 얻어진 V(z)곡선을 FFT 처리하여 열화시간에 따른 음압 변화를 측정하였다.

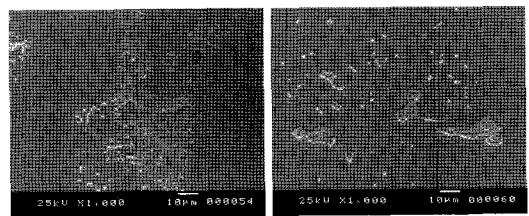
종파의 음속 및 감쇠측정은 오실로스코프로 얻은 시간 평균 신호를 이용하여 초음파의 감쇠계수는 직접 접촉시 발생하는 표면 거칠기에 의한 음향임피던스와 근거리 음장효과를 고려하여 두 번째 반

사파와 세 번째 반사파를 FFT하여 주파수 영역에서 측정하였다. 주파수 영역에서 감쇠계수를 구하기 위해 먼저시간영역에서 시험편의 내부를 한번 왕복한 펄스 에코(B1)와 두 번 왕복한 펄스 에코(B2)에 게이트(gate)를 설정한 후 각각의 펄스 에코를 푸리에(Fourier) 변환하여 주파수 스펙트럼을 얻었다. 그리고 초음파의 전파시에 빔퍼짐(beam spreading)에 의한 빔세기의 감소(diffraction loss)는 Lommel회절보정계수를 사용하여 보정해 주었다. 초음파 전파속도는 시간 영역에서 펄스에코법을 이용하여 구하였다. 시험편의 두께는 디지털 마이크로미터를 사용하여 1 μ m까지 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

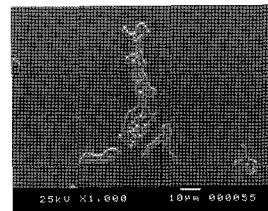
4.1. 미세조직과 기계적 특성

Fig. 3은 FSX414 합금강을 열화시간에 따른 탄화물의 모양을 주사전자현미경을 이용해 관찰한 사진이다. 열화시간이 증가함에 따라 탄화물의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. Co기 합금의 경우 MC, M₇C₃, M₂₃C₆의 탄화물을 형성한다[5]. 여기서 M은 Cr과 W이다. as-cast 상태에서는 MC, M₇C₃의 탄화물을 주로 형성하고 있으나 aging이나 열화가 진행됨에 따라 M₂₃C₆로 변환다[6].



(a) virgin

(b) 2000hr.



(c) 4000hr.

Fig. 3 FESEM micrographs of matrix of the FSX414 alloy thermally degraded at 1,100°C

Fig. 3의 (a)에서 보는 바와 같이 용체화 처리와 시효처리를 실시했을 경우에는 공정 탄화물 주위에 많은 양의 미세한 탄화물이 존재하고 있다. 그러나 열화가 진행됨에 따라 (b), (c)의 결과에서처럼 미세한 탄화물은 사라지는 경향을 보이고 있다. 조대한 공정 탄화물은 열화가 진행됨에 따라 더욱 조대화되고 있음을 확인 할 수 있다. 이러한 탄화물의 조대화는 미세한 탄화물이 열화가 진행됨에 따라 일부는 기지 내부로 dissolution이 일어나지만 일부는 조대한 탄화물과 coarsening에 의해 조대화 되는 것으로 보인다. 특히, 2,000 시간 열화된 시험편에서 공정 탄화물 주위에 미세한 탄화물이 모두 사라지고 조대화됨을 알 수 있다. Fig. 4는 열화시간에 따른 미소경도값의 변화를 나타내었다. 2,000시간 열화제의 경우 경도가 최소가 되었지만 열화시간에 대해 전체적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 고용원소에 의한 고용강화와 미세한 탄화물의 생성에 의한 석출강화 효과를 나타내는 코발트기 초내열합금이 열화시간이 증가함에 따라서 미세한 탄화물은 기지내 재용해되거나 탄화물의 조대화로 기지의 연화와 경도의 감소를 나타낸 것으로 사료된다

4.2. V(z)곡선을 이용한 열화도 평가

Fig. 5는 초기상태와 4,000시간 인공 열화제에서 얻은 V(z)곡선 결과를 나타내고 있다. 초기상태와 4,000시간 열화제에서의 V(z)곡선 한 파장은 각각 14.75 μm 와 13.30 μm 였다. 그러므로 열화시간이 증가함에 따라 음속이 감소함을 알 수 있다. 그리고 수식 (10)에 의해 계산된 누설탄성표면파의 음속 변화를 열화시간에 대해 Fig. 6에 나타내었다. 열화시간이 증가함에 따라 누설탄성표면파의 음속은 감소하였다.

Fig. 7은 초음파 종파 실험에 의한 음속의 변화와 감쇠계수의 변화를 열화시간에 대해 나타낸 것이다. 열화시간이 증가함에 따라서 열화초기에 감쇠계수의 증가와 음속의 감소이후 음속과 감쇠계수는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 금속재료 내를 전파하는 초음파 감쇠의 가장 주요한 원인은 산란으로 알려져 있으며[7,8] 산란은 전파하고 있는 초음파가 음향저항이 다른 단위체를 만날 때 일어나게 된다. 산란양(scattering power)은 산란체의 음향이방성 정도, 양, 크기, 개수, 분포, 사용주파수 등에 따라 결정된다[7,8]. 감쇠계수는 산란체의 개수,

주파수와 산란체 크기에 비례하며 산란체의 크기가 산란양을 지배하는 가장 중요한 인자가 된다. 따라서 열화 시간의 증가에 따른 탄화물의 조대화는 산란체의 크기가 증가되는 효과를 나타내어 산란양을 증가시키고 이러한 현상으로 인해 누설탄성표면파의 진폭감소와 종파의 감쇠계수가 증가되는 것으로 생각된다. Fig. 8은 열화시간에 대해 누설탄성 표면파와 종파 음속의 상대 속도 변화를 나타낸 것이다. 두 초음파 모두가 열화시간이 증가함에 따라서 음속은 감소를 한다.

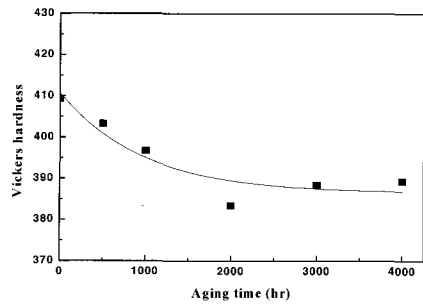


Fig. 4 Vickers hardness with aging time in the thermally degraded FSX-414 alloy

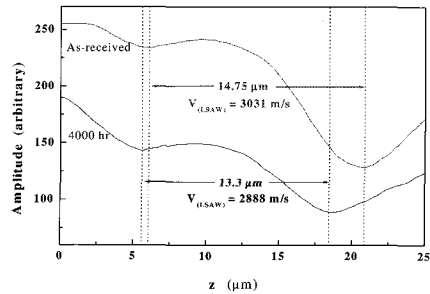


Fig. 5 The typical V(z) curve of FSX-414 alloy at virgin and 4,000hours aging

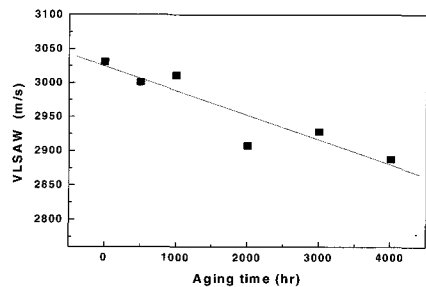


Fig. 6 Change of VLSAW with aging time in the thermally degraded FSX-414 alloy

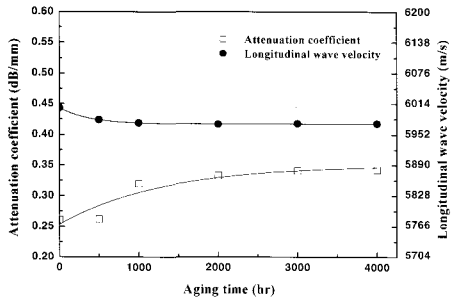


Fig. 7 Change of attenuation coefficient and longitudinal wave velocity with aging time

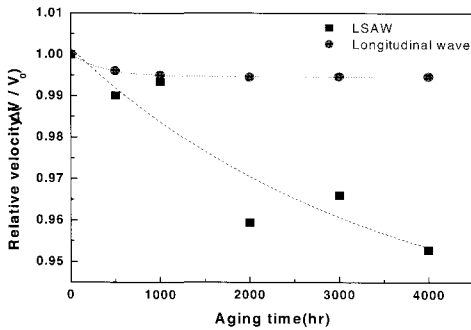


Fig. 8 Change of relative LSAW and longitudinal wave velocity with aging time

하지만, 열화시간에 대해 미소한 변화를 보이는 종파와는 다르게 누설 탄성표면파는 급격한 음속의 변화를 보였다. 초음파의 음속 변화에 대해 기존의 연구로 Bergner 등[9]은 어닐링열처리시 음속의 증가를 composite sphere model에 따라서 기지와 탄성적 특성이 다른 석출물과 같은 제2상의 영향 때문이라고 보고하였다. Fouquet 등[10] 석출물의 영향에 대해 기지, 기지/석출물 경계 그리고 석출물의 복합적인 효과를 제안하였다. 즉, 부정합 석출물은 정합손실을 야기하며 기지/석출물의 경계에서 modulus를 감소시키므로 음속은 감소하고 정합석출물의 경우 음속은 증가한다. 또한, 이러한 석출물의 dissolution과 coarsening으로 초음파의 음속이 감소한다고 보고하였다. Kumar 등[11]은 9Cr-1Mo 강의 등은 열화재에서 미세한 M₂C 탄화물 수의 급격한 감소와 M₂₃C₆ 석출물의 조대화로 인해 음속이 감소한다고 보고한바 있다.

코발트기 초내열 합금의 등은 열화에서 나타나는 주된 미세조직적 변화는 미세한 석출물의 소멸과 공

정탄화물의 조대화 현상이다. 그러므로 초음파 음속의 감소는 미세 탄화물의 dissolution과 coarsening에 의한 것으로 사료된다. 특히, 이러한 미세 열화재의 열화정도를 평가하는데는 주파수의 영향 즉, 파장의 영향을 크게 받게 된다. 따라서, 10 MHz 종파 초음파의 파장(600 μm)보다는 200 MHz 고주파수의 누설탄성표면파 파장(15 μm)을 이용한 산란양의 증폭이 필요하다. Fig. 9는 미소경도와 누설탄성표면파 음속과의 상관관계를 각각 나타내었다. 회귀분석에 의한 결과 표면파의 음속은 미소경도와 양호한 선형의 상관성을 나타내었으며 이들의 관계식을 그림에 나타내었다.

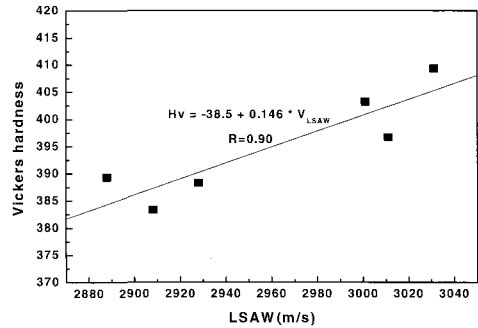


Fig. 9 Correlation between Vickers hardness and LSAW analyzed by linear regression analysis

5. 결 론

V(z)곡선법을 이용한 코발트기 초내열합금강의 열화도 평가 유용성 유무를 확인하고자한 본 연구에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열화 시간이 증가함에 따라 미세한 carbide는 사라지는 반면 공정 carbide은 조대화 되었다. 또한, 미소경도는 열화시간이 증가하면서 점차 감소를 하였다. 특히 열화의 초기 급격한 감소를 보였으며 이는 고용강화 및 석출강화 합금에서 미소한 carbide가 사라지고 공정탄화물의 조대화에 기인한 것이다.
2. 10 MHz의 종파 음속과 200 MHz LSAW의 음속은 모두 열화시간에 따라서 감소를 하였다. 종파의 초음파 감쇠는 열화시간에 대해 증가를 하였다. 특히, 저주파수 종파의 음속은 미소한 감소로 나타내었지만 고주파수 누설탄성표면파의 음

속변화는 열화시간에 따라서 최대 4.7 %의 변화를 나타내었다.

3. 열화에 따른 경도의 변화와 누설탄성표면파의 음속과 진폭에는 회귀분석 결과 양호한 상관관계가 있음을 확인하였다.

이상의 결과로 인공열화된 코발트기 초내열합금의 열화도 평가를 위해 고주파 초음파 탐촉자를 이용한 초음파 현미경의 V(z)곡선법을 적용한 비파괴 평가법의 유용성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] T. Kobayashi, J. Kushibiki and Chubachi, "Improvement of measurement accuracy of line-focus-beam acoustic microscope system," IEEE Ultrasonics Symposium, pp. 739-742, (1992)
- [2] H. Kanai, N. Chubachi and T. Sannomiya, "Microdefocusing Method for Measuring Acoustic Properties Using Acoustic Microscope," IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, Vol. 39, No. 5, pp. 643-652, (1992)
- [3] P. A. Reinholdtsen and B. T. Khuri-Yakub, "Image Processing for a Scanning Acoustic Microscope That Measures Amplitude and Phase," IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control, Vol. 38, No. 2, pp. 141-147, (1991)
- [4] M. Duquenooy, M. Ourak, W. J. Xu, B. Nongaillard and M. Ouaftouh, "Observation of V(z) curves with multiple echoes," NDT & E International, Vol. 28, No. 3, pp. 147-153, (1995)
- [5] D. Coutsouradis, A. Davin and M. Lamberigts, "Cobalt-based Superalloys for Applications in Gas Turbines," Mat. Sci. and Eng., Vol. 88, pp. 11-19, (1987)
- [6] W. H. Jiang, H. R. Guan and Z. Q. Hu, "Effects of heat treatment on microstructures and mechanical properties of a directionally solidified cobalt-base superalloy," Mat. Sci. and Eng., Vol. 271, pp. 101-108, (1999)
- [7] G. Johnson and R. Truell, "Numerical computation of Elastic Scattering Cross Sections," J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 3466-3475, (1965)
- [8] R. H. Latiff and N. F. Fiore, "Ultrasonic attenuation in spheroidized steel," J. Appl. Phys., Vol. 45, pp. 5182-5186, (1974)
- [9] F. Bergner, B. Kohler and K. Popp, "The Role of Microstructure in the Propagation of Ultrasound in Bainitic Low-Alloy Steels," Int. J. Pres. Ves. & Piping, Vol. 55, pp. 251-260, (1993)
- [10] F. Fouquet, P. Merle and M. Kohen, "Comments on An investigation of the precipitation-hardening process in aluminum alloy 2219 by means of sound wave velocity and ultrasonic attenuation," Mat. Sci. Eng., Vol. 57, pp. 261-262, (1983)
- [11] A. Kumar, B. K. Choudhary, T. Jayakumar, K. B. S. Rao and B. Raj, "Characterization of long term aging behavior of 9Cr-1Mo ferritic steel using ultrasonic velocity," Mat. Sci. Tech., Vol. 19, pp. 637-641, (2003)