

## B2형 규칙(Ni,Co)Al의 상분리와 강도

韓 昌 錫 · 金 胤 彩

동부제강 중앙연구소

Phase Decomposition and Strength of B2-Ordered (Ni,Co)Al

Chang-Suck Han and Youn-Che Kim

Dongbu Advanced Research Institute, Daedeok Science Town, Taejeon 305-343

### ABSTRACT

Transmission electron microscopy(TEM) investigation on the phase decomposition of B2-ordered (Ni,Co)Al supersaturated with Ni and Co has revealed the precipitation of (Ni,Co)<sub>2</sub>Al which has not been expected from the reported equilibrium phase diagram. The (Ni,Co)<sub>2</sub>Al phase has a hexagonal struture and takes a rod-like shape with the long axis of the rod parallel to the <111> directions of the B2 matrix. By aging at temperatures below 873 K, a long period Superlattice Structure appears in the hexagonal (Ni,Co)<sub>2</sub>Al Phase. The orientation relationship between the (Ni,Co)<sub>2</sub>Al Precipitates and the B2-(Ni,Co)Al matrix is found to be(0001)<sub>P</sub> // (111)<sub>B2</sub> and ( $\bar{1}2\bar{1}0$ )<sub>P</sub> // ( $\bar{1}10$ )<sub>B2</sub>. Where the suffix p and B2 denote the (Ni,Co)<sub>2</sub>Al precipitate and the B2-(Ni,Co)Al matrix, respectively. (Ni,Co)Al hardens appreciably by the fine precipitation of the (Ni,Co)<sub>2</sub>Al phase. Energy dispersive spectroscopy was used to analyze the compositions of each phase formed in B2-(Ni,Co)Al.

### 1. 서 론

Ni-Al-Co계에서는 Ni-Al측의 B2-NiAl과 Co-Al측의 B2-CoAl이 연속한 균일상 영역을 형성한다. Ishida<sup>(1)</sup> 등은 B2-(Ni,Co)Al에 소량의  $\alpha$ (Ni,Co)-상을 공존시킨 2상조직을 형성시키는 것에 의하여 B2상의 연성을 개선시키는 데에 성공하였다. 또 fcc구조인 Ni과 Co도 고온에서는 전용고용체를 형성한다. 각 상의 확장방향으로부터 Co원자는 Ni원자와 대치

되는 것은 명백하기 때문에 본 연구에서는 B2-연속 고용체와  $\alpha$ 상을 각각 B2-(Ni,Co)Al 및  $\alpha$ -(Ni,Co)로 표현하기로 하였다.

Fig 1에 1173K과 1573K에서의 상영역을 겹쳐는 Ni-Al-Co 3원계 상태도<sup>(2)</sup>를 나타내었다. 온도저하와 함께 단상영역의 폭이 좁아지기 때문에 B2-(Ni,Co)Al상에  $\alpha$ -(Ni,Co)의 석출 및  $\alpha$ -(Ni,Co)상에 B2-(Ni, Co)Al의 석출을 예상할 수 있다. 즉, 단상상태로부터의 상분리와 2상상태의 각 상에서의 석출을 기

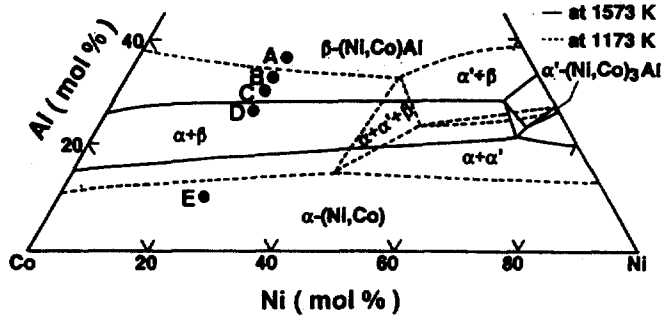


Fig. 1 Partial isothermal section of Ni-Al-Co system. Phase areas at 1173 K and 1573 K are superimposed<sup>(3)</sup>.

Table 1 Nominal Alloy Compositions

Designation	Ni		Al		Co		Phase state at 1563K
	mol%	mass%	mol%	mass%	mol%	mass%	
(A)Ni36Al-40Co	24.00	29.74	36.00	20.50	40.00	49.76	(Ni,Co)Al
(B)Ni32Al-44Co	24.00	28.95	32.00	17.75	44.00	53.30	(Ni,Co)Al
(C)Ni30Al-46Co	24.00	28.59	30.00	16.42	46.00	54.99	(Ni,Co)Al
(D)Ni26Al-50Co	24.00	27.86	26.00	13.87	50.00	58.27	(Ni,Co)Al+(Ni,Co)
(E)Ni10Al-66Co	24.00	25.30	10.00	4.85	66.00	69.85	(Ni,Co)

대할 수 있다.

Kimura<sup>(3)</sup> 등은 B2-CoAl과 B2-NiAl 사이를 연결하는 각 조성의 3원계 B2-(Ni,Co)Al의 강도의 온도의 의존성과 미세조직에 대하여 조사하였다. 사용한 합금은 1573K에서 공냉한 후 1373K에서 시효처리한 합금이다. 조직관찰에 대해서는 광학현미경관찰이 대부분이며 투과전자현미경(TEM) 관찰은 2원계 Co-Al 합금에 대해서만 행하였을 뿐이다. Kimura<sup>(3)</sup> 등의 보고에는 SAED(Selected Area Electron Diffraction) Pattern은 없고 B2 모상중에는 미세한 Co상이 석출한다는 것만이 기술되어 있다.

본 연구에서는 과포화의 단상 및 2상 B2-(Ni,Co)Al의 상분리 과정에서의 미세조직변화를 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰한 결과 및 강도의 온도의 의존성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 합금은 99.9%Ni, 99.99%Al

및 99.5% Co를 소재로 하였으며 비소모전극형 Ar-arc 용해로를 사용하여 30g(약 12mm×10mm×40mm)의 잉고트를 용해하였다. Table 1에 본 실험에서 사용한 합금의 조성을 나타내었다. 잉고트로부터 5mm×5mm×10mm의 크기로 자른 시편을 1563K에서 50시간 용체화처리하여 얼음물에 급냉한 후 각각의 합금을 873K~1273K 사이의 온도에서 등온시효처리를 하였다. 경도측정은 Micro-Vickers 경도계(하중 200gf, 부하시간 20sec)를 사용하였다. 24Ni36Al-40Co, 24Ni30Al-46Co 및 24Ni26Al-50Co 합금에 대해서는 시효처리후 Instron-type 시험기를 사용하여 변형속도  $3 \times 10^{-4} s^{-1}$ 로 300K~1173K의 온도범위에서 약 3% 정도 압축시험을 하였다. 압축시험시편은 잉고트로부터 3mm×3mm×6mm의 시험편을 만들어 1563K에서 20시간과 50시간 정도 용체화처리후 공냉 또는 얼음물에 급냉한 후 시효처리한 것을 사용하였다. 투과전자현미경(TEM) 관찰을 위한 시료는 Twin-Jet 전해연마법에 의해 제작하였다. 전해연마는 10% perchloric+90% methanol의 전해액을 사

용하여 전압 약 12V, 전류 약 0.5A로서 약 300sec 동안 전해연마하였다. 사용한 TEM은 JEM-200BS 였다. 또 시효처리한 시료의 모상과 석출상의 조성분석에는 JEM-200FX 분석전자현미경에 부착되어 있는 Tracor Northern사 제품의 Energy-분산형 Si(Li) 검출기를 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1 시효처리에 의한 강도변화

Fig 2(a)에 1563K에서 50시간 동안 용체화처리후 873K~1073K의 온도범위에서 등온시효처리한 24Ni30Al-46Co합금의 Vickers경도의 시효처리시간에 대한 변화를 나타내었다. 24Ni30Al-46Co합금은 1563K에서의 용체화처리에 의해 단상으로 된다. 873K의 시효에서는 시효시간과 함께 경도는 증가하여 시효처리시간 1시간에서 최고경도 Hv580에 도달하고 이후 경도가 감소하여 과시효단계로 된다. 923K에서는 시효처리시간 6분에서 최고경도 Hv560에 도달하고 이후 과시효연화한다. 또 1073K 시효에서는 시효초기부터 시효시간과 함께 경도가 저하하는

과시효단계로 된다. 시효온도가 낮아짐에 따라 경도값은 커지게 되는 것을 알 수 있다. 또 경도값이 peak에 도달하는 시간은 낮은 온도에서 시효처리를 할수록 장시간쪽으로 옮겨간다. Fig 2(b)에는 1563K에서 50시간 동안 용체화처리후 873K, 973K 및 1073K에서 등온시효처리하여 실온에서 변형속도  $3 \times 10^{-4} S^{-1}$ 로 압축시험을 한 24Ni26Al-50Co 합금의 항복용력의 변화를 나타내었다. 합금 24Ni26Al-50Co는 1563K의 용체화처리온도에서는 B2-(Ni,Co)Al+ $\alpha$ -(Ni,Co)의 2상상태이며 급냉후의 시효처리에 의해 각각의 상에서 상분리가 일어나게 된다. 따라서 경도시험에서는 경화의 분산이 크고 신뢰성이 있는 시효곡선을 얻지 못하였기 때문에 압축 시험을 통하여 항복용력의 시효처리에 의한 변화를 구하였다. 873K 시효에서는 시효처리시간 1시간에서 항복용력이 1200Mpa까지 증가하여 peak에 도달하며 이후 과시효단계로 된다. 973K 시효에서도 873K 시효와 같이 1시간에서 peak에 도달한다. 24Ni30Al-46Co 합금과 달리 1073K 시효에서도 명백한 시효경화 및 과시효연화가 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 경화량은 저온시효일수록 크다.

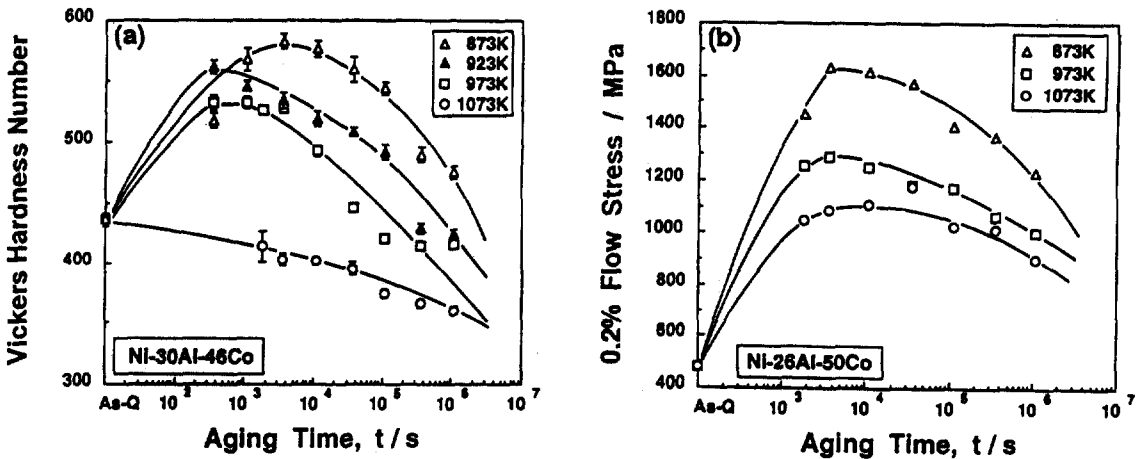


Fig. 2 Variation of (a) hardness of 24Ni30Al-46Co and (b) compressive yield strength of 24Ni26Al-50Co by aging at 873~1073K

3-2 B2-(Ni,Co)Al중의 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al의 석출

3-2-1 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상의 형상

〈단상합금(24Ni30Al-46Co)의 조직〉

보고된 3원계 Ni-Al-Co상태도<sup>(2)</sup>에 의하면 B2-(Ni,Co)Al상과 α-(Ni,Co)상은 넓은 조성범위에 걸쳐서 안정하며 실온에서도 각각의 상사이에 연속고용체가 존재한다. 따라서 이 합금계는 단순한 석출과정이 기대된다. 즉, 상태도로부터 보면 B2-(Ni,Co)Al 중에는 α-(Ni,Co)가 석출가능하며 α-(Ni,Co) 중에는 B2-(Ni,Co)Al이 석출가능하다고 생각할 수 있다. 그러나 이 합금계의 석출에 대한 연구보고는 아직 없다.

Fig 3에 1563K에서 50시간 동안 용체화처리한 후 열음물에 급냉한 24Ni30Al-46Co합금의 조직사진 및 SAED(Selected Area Electron Diffraction)

Pattern을 나타내었다. 이 합금은 용체화온도 1563K에서는 단상이며, M<sub>s</sub>온도는 실온이하에 있기 때문에 모상은 B2-규칙구조 단상인 것을 알 수 있다. 또 [100]방향의 SAED pattern에는 Robertson과 Wayman<sup>(4)-(6)</sup> 등이 보고한 것과 같은 <100>방향의 streak가 관찰되었다.

Fig 4(a)에 1563K에서 50시간 동안 용체화처리하여 열음물에 급냉한 후 973K에서 1시간 동안 시효 처리한 24Ni30Al-46Co합금의 [110]방향에서 관찰한 Bright Field Image를 나타내었다. (b)에는 같은 시료의 Dark Field Image를 나타내었다. 관찰에 사용한 회절점은 조직과 대응하는 SAED pattern에 표시한 회절점을 사용하였다. 관찰된 석출물은 길이 약 180nm의 봉상의 석출물이며 B2-(Ni,Co)Al 모상의 <111>방향에 평행하게 석출해 있는 것을 알 수 있다.

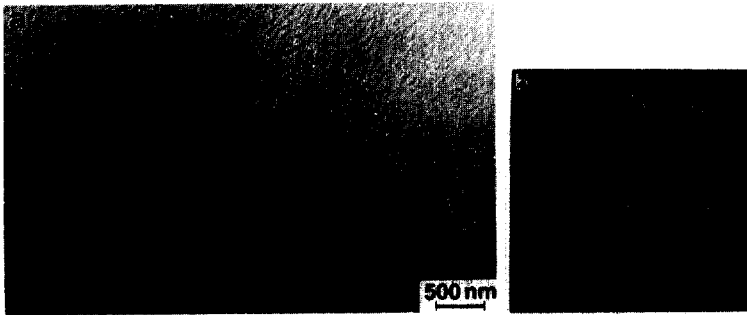


Fig. 3 (a)Transmission electron micrograph and (b)corresponding SAED pattern taken from [110] lattice direction of as-quenched 24Ni30Al-46Co after solution annealing at 1563 K for 180 ks (50 h).

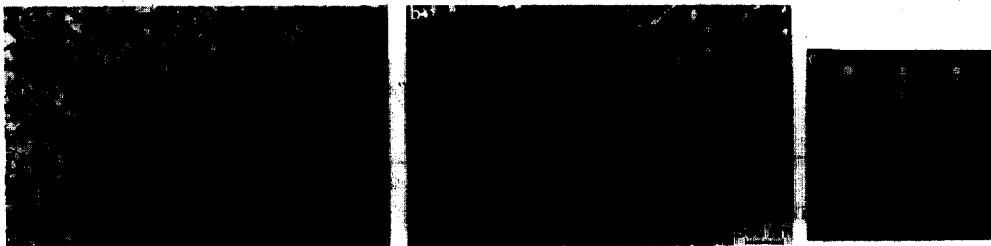
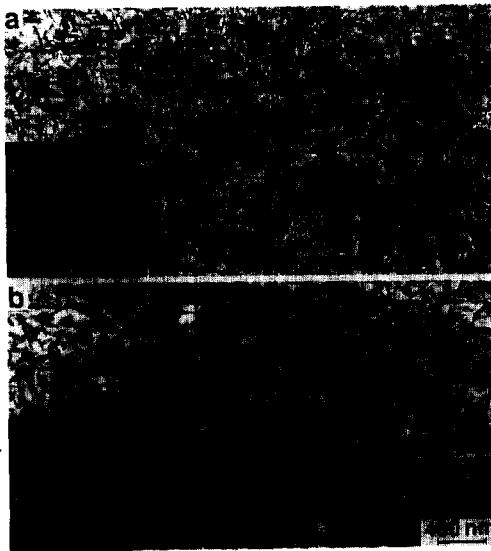


Fig. 4 (a)Bright field and (b) dark field images of precipitates in 24Ni30Al-46Co aged at 973 K for 3.6 ks (1 h) with corresponding SAED patterns taken from [110] lattice direction of the B2-(Ni,Co)Al matrix.

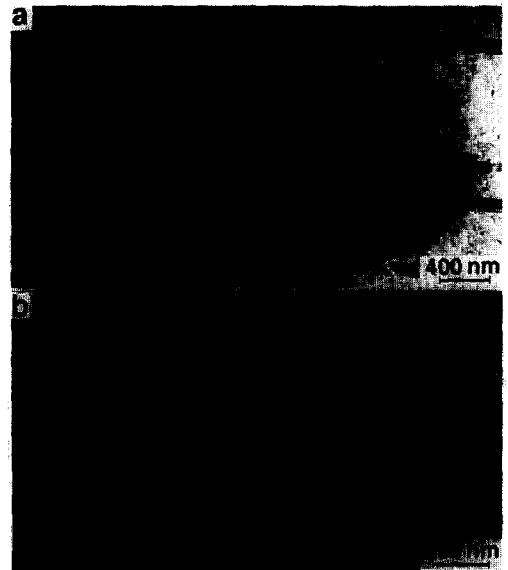
### 〈2상합금 (24Ni26Al-50Co)의 조직〉

앞에서 서술한 바와 같이 24Ni26Al-50Co합금은 1563K의 용체화상태에서는 B2-(Ni,Co)Al+ $\alpha$ -(Ni,Co)의 2상이다. Fig 5에 1563K에서 50시간 동안 용체화처리후 873K에서 등온시효처리한 경우의 B2-(Ni,Co)Al상의 시효조직을 나타내었다. (a)는 873K에서 1시간 동안 등온시효처리한 peak 시효상태의 조직이다. 24Ni30Al-46Co합금과 같이 B2-(Ni,Co)Al 모상의 <111>방향에 평행한 봉상의 석출입자가 관찰되었다. (b)에는 873K에서 30시간 동안 등온시효처리한 과시효단계의 조직을 나타내었다. 석출입자는 B2-(Ni,Co)Al 모상의 <111>방향으로 성장하여 있는 것을 알 수 있다. 24Ni30Al-46Co합금과 24Ni26Al-50Co합금에서 B2-(Ni,Co)Al 모상에 석출하는 석출상의 결정구조나 형태는 같은 것임을 알 수 있다.



**Fig. 5** Transmission electron micrograph on the B2-(Ni,Co)Al phase of 24Ni26Al-50Co aged at 873 K for (a) 3.6 ks (1 h) and (b) 108 ks (30 h), respectively, with corresponding SAED patterns taken from [110] lattice direction of the B2-(Ni,Co)Al matrix.

Fig 6은 1563K에서 50시간 동안 용체화처리하여 1073K에서 300시간 동안 등온시효처리한  $\alpha$ -(Ni,Co)상층의 시효조직이다. (a)에서 알 수 있듯이  $\alpha$ -(Ni,Co)상에는 적층결함이 관찰되었다. 또 (a)와 (b)에 나타낸 SAED pattern으로부터 알 수 있듯이  $\alpha$ -(Ni,Co)상은 fcc가 기본구조이지만 그 중에  $\gamma$ -L1<sub>2</sub> 규칙상으로부터의 회절점이 나타나 있다. Fig 6(b)는, 이  $\gamma$ -L1<sub>2</sub>규칙회절점을 이용하여 관찰한 Dark Field Image로 fcc의  $\alpha$ -(Ni,Co)상에 석출한  $\gamma$ -L1<sub>2</sub>규칙상을 나타내고 있다. Fig 1에 나타낸 Ni-Al-Co 3원계상태도<sup>(2)</sup>로부터는  $\alpha$ -(Ni,Co)상에는 B2-(Ni,Co)Al상이 석출가능하다고 생각되었지만 실제로는 이와 같이  $\gamma$ -L1<sub>2</sub>규칙상이 석출하였다. Fig 1에 나타낸 Ni-Al-Co 3원계의 1573K 상태도에 실온에서의 상태도<sup>(2)</sup>를 함께 도식한 것을 Fig 7에 나타내었다. 이 상태도로부터 알 수 있듯이  $\alpha$ -(Ni,Co)+B2-(Ni,Co)Al+ $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al의 3상영역은 온도의 저하에 따



**Fig. 6** Transmission electron micrograph on the  $\alpha$ -(Ni,Co) phase of 24Ni26Al-50Co aged at 1073 K for 1.08 Ms (300 h) showing (a) stacking faults, and (b) the precipitation of  $\gamma$  particles.

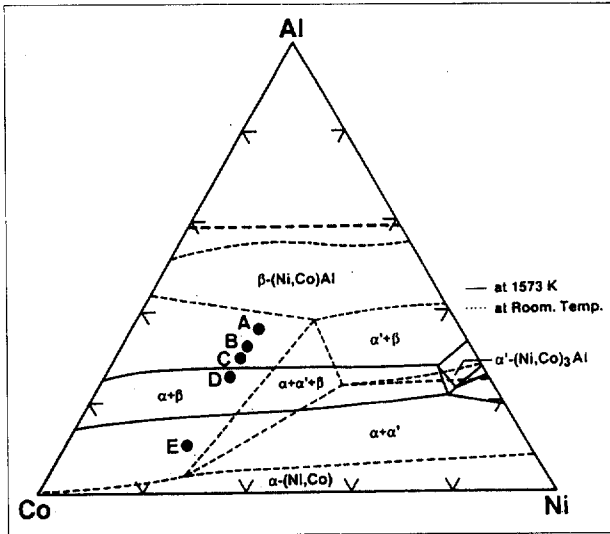
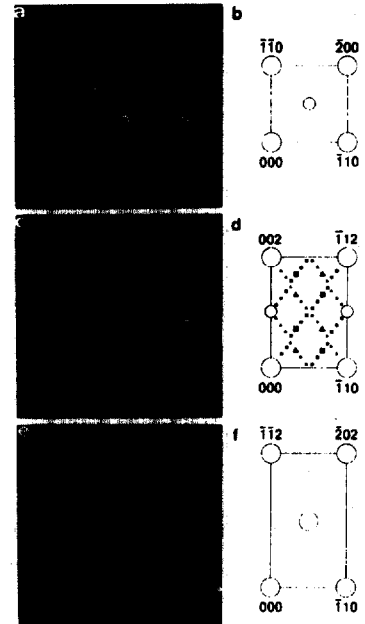


Fig. 7 Isothermal section of Ni-Al-Co system. Phase areas at 1573 K and room temperature are superimposed.

라 Co측으로 이동한다. 실제로는 이 3상영역이 더욱 Co측으로 이동하여  $\alpha$ -(Ni,Co)상의 조성이 이 영역안으로 들어가  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al상이 석출하였다고 생각된다.

3-2-2 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상의 결정구조

Fig. 8(a),(c) 및 (e)에 973K에서 300시간 동안 시효처리한 24Ni30Al-46Co합금의 B2-(Ni,Co)Al 모상의 [100], [110] 및 [111]방향의 SAED pattern과 그 모식도를 나타내었다. (a)에 나타낸 [100]방향의 회절 pattern에는 <110>방향으로의 streak가 관찰되었다. 또 (c)에 나타낸 것과 같이 B2-(Ni,Co)Al 모상으로부터의 기본회절점 이외에  $n/3\{111\}$  및  $n/3\{112\}$  위치에 명료한 초격자회절점이 관찰되었다. 이 SAED pattern으로부터 석출상은 Ni-Al-Co 3원계상태도<sup>(2)</sup>로부터 예상되었던 fcc구조의  $\alpha$ -(Ni,Co)상도 아니며 L1<sub>2</sub>규칙구조의  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al상도 아닌 석출상이란 것을 알 수 있다. Fig 8의 [110]방향의 SAED pattern의 초격자회절점은 Reynaud<sup>(7)</sup>가 처음으로 보고한 Ni-Al 2원계 중의 Ni<sub>2</sub>Al의 회절점과 거의 일치한다. Reynaud<sup>(7)</sup>에 의해 보고된 Ni<sub>2</sub>Al



- fundamental spots
- (Ni,Co)Al spots
- (Ni,Co)<sub>2</sub>Al spots (variant 1)
- ▲ (Ni,Co)<sub>2</sub>Al spots (variant 2)

Fig. 8 (a), (c) and (e) Selected area electron diffraction (SAED) patterns taken from the [100], [110] and [111] directions of (Ni,Co)Al matrix in 24Ni30Al-46Co aged at 973 K for 1.08 Ms (300 h), respectively. (b), (d) and (f) corresponding key diagrams.

상은 2원계 NiAl의 Ni-rich쪽에 나타나는 화합물이며 육방정구조( $p3m$ )를 갖는다. 또 (c)에 나타낸 [110]방향의 SAED pattern의 회절점 배열방향은 Reynaud<sup>(7)</sup>가 보고한 Ni<sub>2</sub>Al의 것과는 조금 어긋나 있다. [111]방향의 SAED pattern의  $n/3\{112\}$ 의 초격자회절점이 관찰되지 않는 원인은 이 어긋남 때문이라고 생각된다. 회절점배열의 어긋남은 육방정구조에서 원자위치의 이동에 의해 설명할 수 있다.

Fig. 9에 Ni<sub>2</sub>Al석출상의 실격자(a)와 이 실격자에 대응하는 역격자(b)를 나타내었다. Ni와 Co원자의 site는 구별할 수 없지만 Co원자는 Ni원자와 치환되

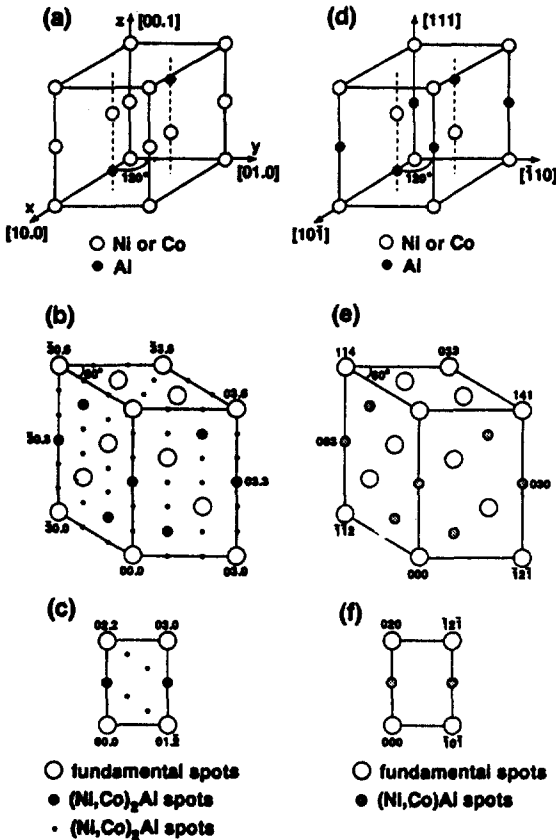


Fig. 9 (a) Crystal structure, (b) reciprocal lattice and (c) 21.0 cross section of the reciprocal lattice of hexagonal  $(Ni,Co)_2Al$  precipitate, and (d) crystal structure, (e) reciprocal lattice and (f) 110 cross section of the reciprocal lattice of cubic  $(Ni,Co)Al$  matrix.

기 때문에 석출상은  $(Ni,Co)_2Al$ 라고 표현할 수 있다. 비교하기 위하여,  $Ni_2Al$  격자에 대응하는 B2- $(Ni,Co)Al$ 의 실격자와 역격자를 (d)와 (e)에 나타내었다.  $(Ni,Co)_2Al$ 의 결정구조는  $a_{(Ni,Co)_2Al} = \sqrt{2} a_{B2}$ 와  $c_{(Ni,Co)_2Al} = \sqrt{3} a_{B2}$ 의 관계를 갖는 육방구조( $p3ml$ )이다. 여기서  $a_{(Ni,Co)_2Al}$  및  $c_{(Ni,Co)_2Al}$ 은  $(Ni,Co)_2Al$  석출상의 격자정수이며,  $a_{B2}$ 는 B2- $(Ni,Co)Al$  모양의 격자정수이다. (a)와 (b)를 비교하면 B2- $(Ni,Co)Al$  상의 Ni 혹은 Co 원자가 Al site를 점유하는 것에 의해  $(Ni,Co)_2Al$ 상이 형성되는 것을 알 수 있다. (b)의  $(Ni,Co)_2Al$ 의 역격자와 Fig 8(a)~(f)에 나타낸

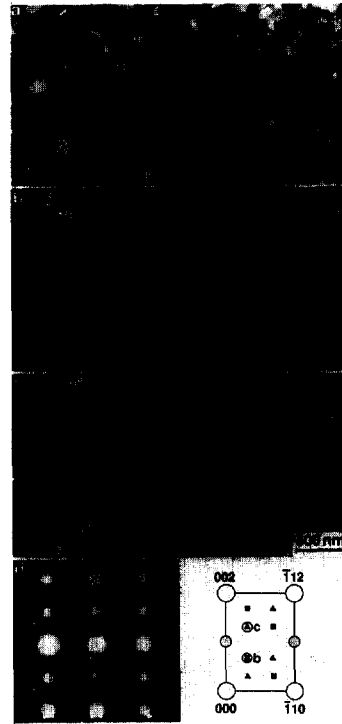


Fig. 10 (a) Bright field image, (b) dark field image taken by  $\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}$  reflection and (c) dark field image taken by  $\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{4}{3}$  reflection in 24Ni30Al-46Co aged at 973 K for 1.08 Ms (300h) with corresponding SAED pattern taken from  $[110]$  lattice direction of the B2- $(Ni,Co)Al$  matrix.

SAED pattern을 비교하는 것에 의해 석출상은  $(Ni,Co)_2Al$ 상인 것을 확인할 수 있다.

3-2-3  $(Ni,Co)_2Al$  석출상과 B2- $(Ni,Co)Al$  모양 간의 방위관계

Fig 10(a)에 1563K에서 50시간 동안 용체화처리하여 얼음물에 급냉한 후 973K에서 300시간 동안 시효처리한 24Ni30Al-46Co합금의 Bright Field Image를 나타내었다.  $(Ni,Co)_2Al$  석출상은 B2- $(Ni,Co)Al$  모양의  $\langle 111 \rangle$  방향으로 성장한다. (b)에는  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ , (c)에는  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{4}{3})$  초격자회절점을

사용하여 관찰한 같은 시료의 Dark Field Image를 나타내었다. 또 (d)에는 이 조직과 대응하는 SAED pattern을 나타내었다. Fig 10(b) 및 (c)는 회절 pattern에 b 및 c로 표시한 O의 ( $\bar{1}/3, 1/3, 2/3$ ) 및 ( $\bar{1}/3, 1/3, 4/3$ ) 초격자회절점을 사용하여 관찰한 것이다. (b)와 (c)로부터 알 수 있듯이 석출상은 2개의 다른 variant에 속해 있는 것을 알 수 있다. (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상은 B2-(Ni,Co)Al 모상의 4개의 <111>방향으로 4개의 variant가 있는 것을 알 수 있다. (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상과 B2-(Ni,Co)Al 모상간의 방위관계는 (0001)<sub>P</sub>//(111)<sub>B2</sub>, ( $\bar{1}2\bar{1}0$ )<sub>P</sub>//( $\bar{1}10$ )<sub>B2</sub> 및 rod//<111><sub>B2</sub>이다. 여기서 P는 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상, B2는 (Ni,Co)Al 모상을 나타낸다.

3-2-4 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상과 B2-(Ni,Co)Al 모상의 화학 조성

B2-(Ni,Co)Al 모상과 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상의 조성을 알기 위하여 EDS 분석을 하였다. Fig 11 (a) 및

(b)에 1073K에서 300시간 동안 시효처리한 24Ni30Al-46Co합금의 B2-(Ni,Co)Al 모상과 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상으로부터의 전형적인 EDS spectrum을 나타내었다. Ni<sub>2</sub>Al과 결정구조가 유사한 석출상은 Co농도가 높은 것이 명확하므로 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al이라고 표기할 수 있음을 확인하였다.

2-3-5 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상의 안전성

장시간 시효처리 혹은 1273K과 같은 고온시효처리에 있어서도 B2-(Ni,Co)Al 모상중에 형성된 석출상은 Fig 9(a)에 나타낸 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al구조를 갖는다. Fig 12(a) 및 (b)에 1563K에서 50시간 동안 용체화 처리하여 얼음물에 급냉한 후 1273K에서 100시간 시효처리한 24Ni30Al-46Co합금의 Bright Field Image와 [110]방향의 SAED pattern을 나타내었다. 이 시효온도에서의 석출상도 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al이며 B2-(Ni,Co)Al 모상의 <111>방향으로 성장한다. 1273K 시효의 석출상은 저온시효의 석출상과 형태

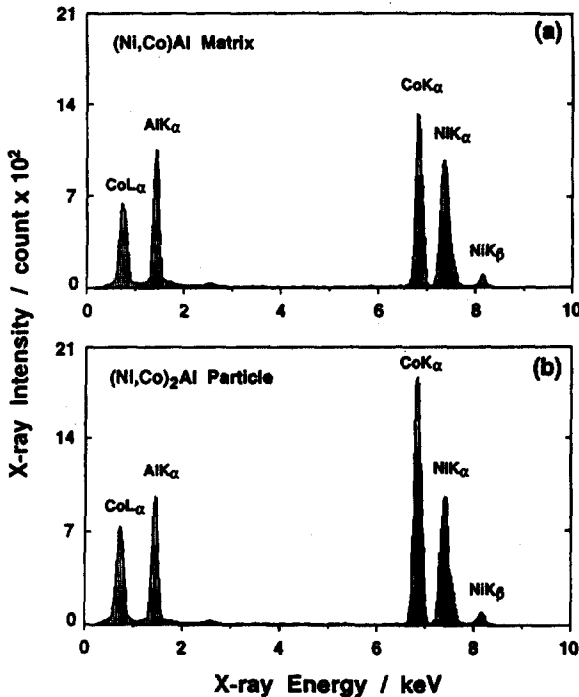


Fig. 11 EDS spectra from (a) B2-(Ni,Co)Al matrix and (b) hexagonal (Ni,Co)<sub>2</sub>Al precipitate.

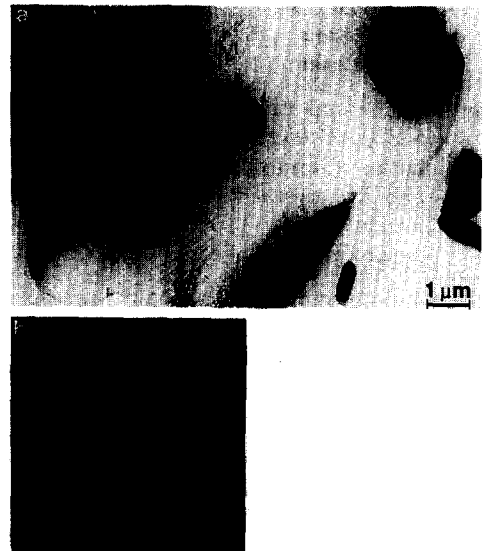


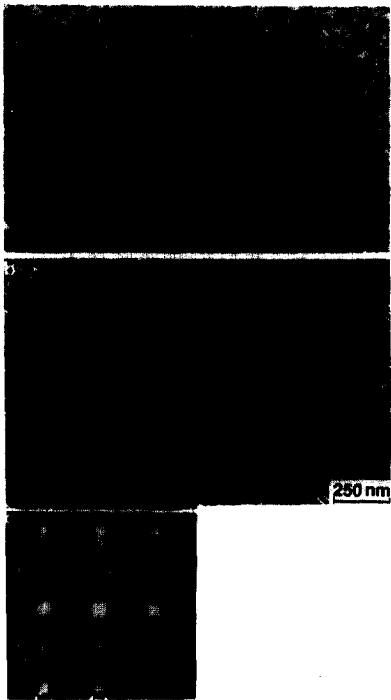
Fig. 12 (a) Bright field image and (b) corresponding SAED pattern taken from [110] lattice direction of the B2-(Ni,Co)Al matrix in 24Ni30Al-46Co aged at 1273K for 360 ks (100 h).



는 다르지만 (b)의 SAED pattern과 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상의 4개의 variant 중 1개가 일치하기 때문에 1273K 시효의 석출상도 저온시효의 석출상과 같은 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al이라는 것을 알 수 있다. 따라서 육방정구조를 갖는 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al상은 1273K에서 100시간 동안 시효처리를 하여도 안정하게 존재하는 것을 의미한다. 보고된 Ni-Al-Co 3원계상태도<sup>(2)</sup>에는 Ni<sub>2</sub>Al 2원계 상의 존재도 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 3원계 상의 존재도 나타나 있지 않다. 따라서 Ni-Al-Co 3원계상태도는 재검토할 필요가 있다고 생각한다.

### 3-3 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al의 장주기 규칙구조

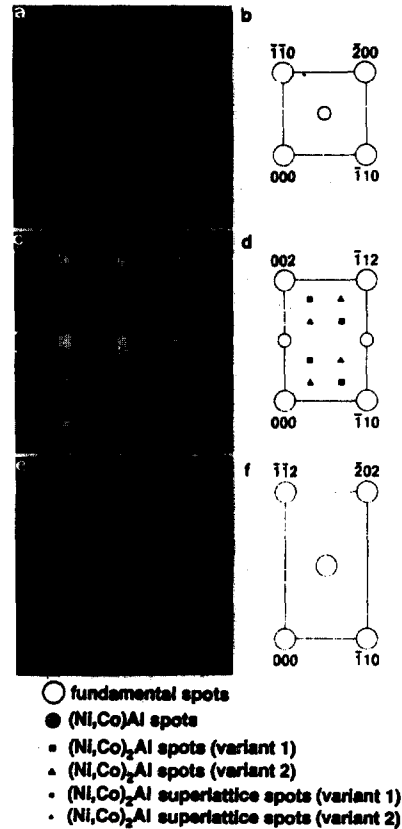
Fig 13(a)에 1563K에서 50시간 동안 용체화처리하여 얼음물에 급냉한 후 873K에서 1시간 동안 시효



**Fig. 13** (a) Bright field and (b) dark field images of precipitates in 24Ni30Al-46Co aged at 873 K for 3.6 ks (1 h) with corresponding SAED pattern taken from [110] lattice direction of the B2-(Ni,Co)Al matrix.

처리한 24Ni30Al-46Co합금의 Bright Field Image를 나타내었다. 관찰된 석출상은 B2-(Ni,Co)Al 모상의 <111>방향에 평행하게 석출하며 크기는 약 90nm의 칩상의 석출물이다. (b)에 ( $\bar{1}/3, 1/3, 2/3$ )의 회절점을 이용하여 관찰한 석출상의 Dark Field Image를 나타내었다. (c)는 SAED pattern과 대응하는 설명도이다.

Fig 14(a), (c) 및 (e)에 873K에서 30시간 동안 시효처리한 24Ni30Al-46Co합금의 [100], [110] 및 [111]방향으로부터의 SAED pattern을 나타내었다. (c)에 나타난 것과 같이 이 시효단계에 있어서도 B2-(Ni,Co)Al 모상으로부터의 기본회절점 및



**Fig. 14** (a), (c) and (e) Selected area electron diffraction (SAED) patterns taken from the [001], [110] and [111] directions of (Ni,Co)Al matrix in 24Ni30Al-46Co aged at 873K for 108 ks (30h), respectively. (b), (d) and (f) corresponding key diagrams.

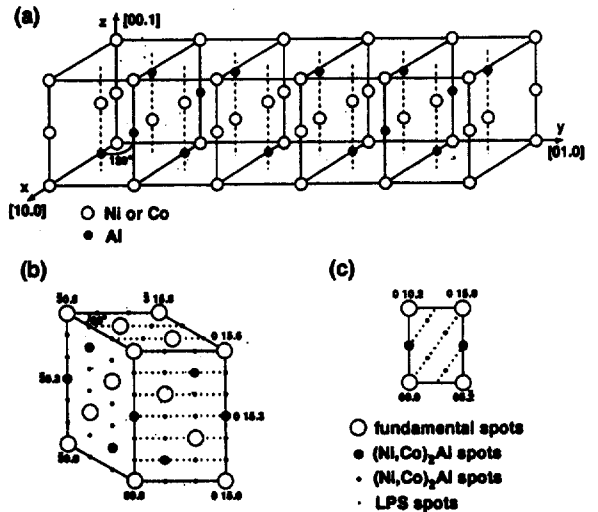
(Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상의 초격자회절점 외에 n/15(112)의 위치에 명료한 초격자회절점이 나타나 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 초격자회절점은 고온시효, 예를 들면 Fig 12(b)에 나타난 것과 같이 1273K에서 시효처리한 시료에 있어서는 관찰되지 않았다.

Ni-rich B2형 NiAl은 마르텐사이트변태, 석출 및 규칙화를 포함하는 복잡한 상변태가 일어난다고 하는 것은 잘 알려져 있다.<sup>(8)~(11)</sup> 마르텐사이트변태가 일어나기 이전의 NiAl은 tweed 조직이나 n/3<111> 및 n/3<112>방향에 회절점의 streak가 나타난다. Khadkikar<sup>(8)</sup> 등은 Ni<sub>2</sub>Al상이 7R 마르텐사이트 모상



**Fig. 15** Dark field images taken by using (a)  $\bar{1}/3$   $1/3$   $2/3$ , (b)  $\bar{1}/3$   $1/3$   $4/3$  and (c)  $\bar{7}/15$   $7/15$   $14/15$ ,  $\bar{7}/15$   $7/15$   $16/15$ ,  $\bar{8}/15$   $8/15$   $14/15$ , and  $\bar{8}/15$   $8/15$   $16/15$  reflections in 24Ni30Al-46Co aged at 873 K for 108 ks (30 h) with corresponding SAED pattern taken from [110] lattice direction of the B2-(Ni,Co)Al matrix.

에 석출할 때 NiAl과 Ni<sub>2</sub>Al 회절점의 분열이 관찰되었다고 보고하였다. 그러나 Fig 14(a)~(c)에 나타난 SAED pattern은 7R 마르텐사이트와 Ni<sub>2</sub>Al상의 회절점을 겹쳐서 설명하기는 어렵다. Fig 15(a) 및 (b)에 873K에서 30시간 동안 시효처리한 24Ni30Al-46Co합금의 ( $\bar{1}/3$ ,  $1/3$ ,  $2/3$ ) 및 ( $\bar{1}/3$ ,  $1/3$ ,  $4/3$ )의 회절점을 사용하여 관찰한 석출상의 Dark Field Image를 나타내었다. Fig 15(a) 및 (b)에 나타난 석출상의 Dark Field Image는 Fig 10(b)와 (c)에 나타난 973K의 시효조직을 관찰한 때와 같은 ( $\bar{1}/3$ ,  $1/3$ ,  $2/3$ ), ( $\bar{1}/3$ ,  $1/3$ ,  $4/3$ )의 회절점을 사용하여 관찰한 것으로 조직은 거의 유사하다. (c)에는 ( $\bar{7}/15$ ,  $7/15$ ,  $14/15$ ), ( $\bar{7}/15$ ,  $7/15$ ,  $16/15$ ), ( $\bar{8}/15$ ,  $8/15$ ,  $14/15$ ) 및 ( $\bar{8}/15$ ,  $8/15$ ,  $16/15$ )의 다른 4개의 회절점을 사용하여 관찰한 석출상의 Dark Field Image를 나타내었다. (a) 및 (b)에 나타난 ( $\bar{1}/3$ ,  $1/3$ ,  $2/3$ )와 ( $\bar{1}/3$ ,  $1/3$ ,  $4/3$ )의 회절점과 각각 같은 variant를 갖는 것을 알 수 있다. 이상의 점으로부터 n/15<112>와 n/3<112>의 회절점은 같은 석출상에서 온 것이라고 생각된다. 또 이 점으로부터 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상에는 장주기규칙구조(LPS : Long Period Superlattice



**Fig. 16** (a) Crystal structure, (b) reciprocal lattice and (c) 21.0 cross section of the reciprocal lattice of hexagonal (Ni,Co)<sub>2</sub>Al with long period superlattice.

Structure)가 형성되어 있다고 생각된다. SAED pattern의 해석결과를 Fig 16(a)에 나타내었다. LPS를 가진 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 단위포의 크기는 Fig 9(a)에 나타낸 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al의 5배의 크기이며 Al 함유량은 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al보다 높다. (a)의 LPS에 대응하는 역격자의 계산결과를 (b)에 나타내었다. 이 역격자는 관찰된 회절 pattern과 일치한다. 석출상에는 4개의 variant가 있지만 (b)에는 그중 1개만의 variant를 나타내고 있다. 또 Fig 14(b)에 나타낸 [110]방향의 SAED pattern에는  $\langle \bar{1}12 \rangle$ 방향의 회절점배열에 어긋남이 있음을 알 수 있다. 이 원인은 명확하지는 않지만 육방정구조의 원자의 치환과 그것에 의해 생기는 원자위치의 어긋남으로 설명될 수 있다고 생각한다.

3-4 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상을 포함하는 (Ni,Co)Al의 고온강도

Fig. 17에 여러 시효단계에 있어서의 B2-(Ni,Co)Al 및  $\alpha$ -(Ni,Co)의 항복응력의 온도의존성을 나타내었다. 비교하기 위하여 Pascoe와 Newey<sup>(12)</sup>에 의한

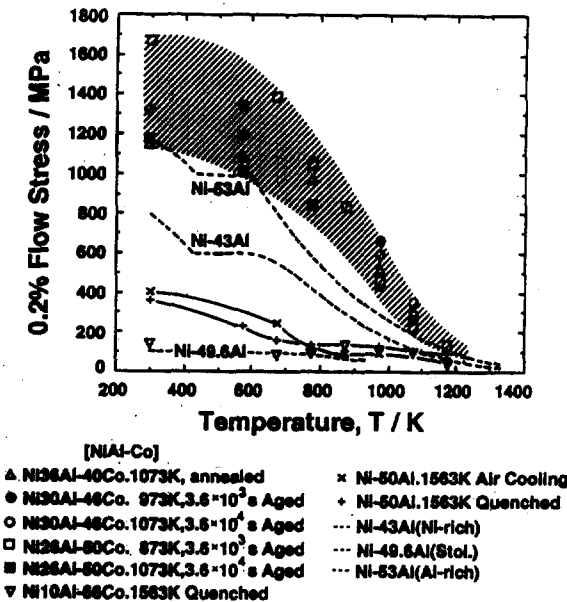


Fig. 17 Temperature dependence of compressive yield strength of B2-(Ni, Co)Al and  $\alpha$ -(Ni,Co) alloys. Data for the binary NiAl are included.

2원계 NiAl의 항복응력의 온도의존성의 데이터를 함께 도식하였다. 여기에서 1073K에서 10시간 동안 시효처리한 24Ni36Al-40Co합금과 24Ni30Al-46Co합금에 대해서는 용체화처리후 급냉하면 시효가 극히 취약하여 압축시험용 시료제작이 불가능하였기 때문에 용체화처리후 공냉하고 1073K에서 시효처리한 후에도 공냉하여 시편을 제작하였다. Co를 첨가함으로써 강도는 2원계 NiAl보다 시험온도 전영역에 걸쳐 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 B2-(Ni,Co)Al상에 육방정의 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 입자를 석출시키는 것에 의해 중간온도 영역의 강도가 상승하는 것이 명백하다. 또 B2-(Ni,Co)Al의 3원계 단상합금보다 강도가 시험온도 전영역에 걸쳐 증가한다. 그러나 시험온도의 증가와 함께 강도는 저하하여 2원계 NiAl 강도와 차가 작게 된다.

4. 결론

B2-규칙(Ni,Co)Al상에 석출한 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상의 결정구조와 형태 및 석출상을 포함하는 (Ni,Co)Al상의 강도의 온도의존성에 대해서 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 단상 24Ni30Al-46Co합금과 2상 24Ni26Al-50Co합금을 1563K에서 용체화처리하여 등온시효처리하면 B2-(Ni,Co)Al상에 육방정의 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al상이 석출한다.
- (2) 873K 이하의 등온시효처리로부터 육방정의 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al상에는 장주기규칙구조(LPS)가 형성된다.
- (3) (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상의 형태는 침상 혹은 봉상이며 육방정의 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 석출상과 B2-(Ni,Co)Al 모상간의 방위관계는 (0001)<sub>P</sub>//(111)<sub>B2</sub>,  $[\bar{1}2\bar{1}0]_P // [\bar{1}10]_{B2}$  및 rod 혹은 needle//  $\langle 111 \rangle_{B2}$ 이다.
- (4) 육방정의 (Ni,Co)<sub>2</sub>Al 입자의 석출에 의해 B2-(Ni,Co)Al은 시효경화 및 과시효연화가 일어난다.
- (5) (Ni,Co)<sub>2</sub>Al상의 석출에 의해 중간온도 영역의 항

복강도가 현저하게 증가한다. 그러나 시험온도가 상승하면 강도는 저하하며 2원계 NiAl과의 차가 작아진다.

### 参考文献

1. K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno and T. Nishizawa: Metall. Trans. A, 1991, vol.22A, pp.441~446.
2. M. Hubert-Protopotescu and H. Hubert: Ternary Alloys, G. Petzow and G. Effenberg, eds., VCH, Weinheim, 1991, vol.4, pp.234~244.
3. Y. Kimura, T. Suzuki and Y. Mishima: High-Temperature Ordered Intermetallic alloys V.I. Baker, R. Darolia, J.D. Whittenberger and M.H. Yoo eds., MRS, Pittsburg, PA, 1993, vol.288, pp.697~702.
4. I.M. Robertson and C.M. Wayman, Phil. Mag.A, 1983, vol.48, pp.421~442.
5. I.M. Robertson and C.M. Wayman, Phil. Mag.A, 1983, vol.48, pp.443~467.
6. I.M. Robertson and C.M. Wayman, Phil. Mag.A, 1983, vol.48, pp.629~647.
7. F. Reynaud: J. Appl. Cryst., 1976, vol.9, pp.263~268.
8. P.S. Khadkikar, I.E. Locci, K. Vedula and G.M. Michal: Metall. Trans.A, 1993, vol.24A, pp.83~94.
9. A.S. Murthy and E. Goo: Acta metall., 1993, vol.41, pp.2135~2142.
10. S. Muto, D. Schryvers, N. Merk and L.E. Tanner: Acta metall., 1993, vol.41, pp.2377~2383.
11. S. Muto, N. Merk, D. Schryvers and L.E. Tanner: Phil. Mag.A, 1993, vol.67, pp.673~689.
12. R.T. Pascoe and C.W.A. Newey: "The Mechanical Behaviour of the Intermediate Phase NiAl", Metal Sci.J., 2, 1968, pp.138~143.