한국부식학회지
J. Corros. Sci. Soc. of Korea
Vol. 18, No. 4, Dec., 1989
〈研究論文〉

# AF115 超合金中의 $\gamma'$ 分離 및 分析方法

金 泳根* · 尹 正模*

全北大學校 工科大學 金屬工學科

# The Separation and Analysis Method of Gamma Prime in Af115 Super Alloy

Young-Geun Kim* · Jeong-Mo Yoon*

*Dept. of Metallurgical Eng. Chonbuk National University 560-756*

After extrating and separating $\gamma$ phases and $\gamma'$ phases from Ni-based super alloy AF115, which was manufactured by a powder metallurgical method, by a potentiostatic method and a galvanostatic method, the results acquired by observing the composition of each phase and the shape of precipitate phases are as follows;

(1) A potentiostatic method and a galvanostatic method for the extraction and separation of $\gamma'$ phases were all possible, but most stable $\gamma'$ phases could be acquired in the electrolytic condition of 10mA by a galvanostatic method.

(2) The ratio of the composition of $\gamma$ and $\gamma'$ phases analyzed by ICP is as follows.

$\gamma$ phase: $Ni_{1.81}Co_{1.0}\ Cr_{1.01}\ Al_{0.14}\ Ti_{0.04}\ Mo_{0.13}\ W_{0.10}\ Nb$

$\gamma'$ phase: $(Ni_{2.71}\ Co_{0.19}\ Cr_{0.09}\ Mo_{0.03})\ (Al_{0.22}\ Ti_{0.26}\ Co_{0.19}\ W_{0.24}\ Nb_{0.09})$

(3) The results of X-ray diffraction test show that $\gamma$ phases are NiAl and $\gamma'$ phases are $Ni_3$ Al or $Ni_3$ (Al, Ti).

## 1. 緖 論

$\gamma'$(gamma prime)석출강화형 Ni基 초합금은 $\gamma$相(substrate), $\gamma'$相, 탄화물등으로 구성되어 있으며, $\gamma$相중에 석출된 $\gamma'$相(주로 $Ni_3Al$)은 고온에서 기계적 성질을 향상시키는 것으로 알려져 있다.[1] 따라서 substrate내에 존재하는 $\gamma'$相의 量, 組成, 크기, 粒度構成, 存在形態 등을 명확하게 하는 것은 고온에 있어서 초합금의 특성을 평가하는데 중요한 것이 된다.

Kriege와 Baris[2]는 1%구연산, 1%황산암모늄 수용액계 전해액을 사용하여 정전류법(0.01－0.08mA/cm²)으로, Inconel 700, In 100, Udimet등 15種의 Ni基 합금을 택하여 그중의 $\gamma'$相을 抽出 定量하고 組成, 格子常數를 결정하였다. 그러나 이와같은 1%황산암모늄 수용액계에서는 탄화물이 $\gamma'$에 공존하기 때문에 탄화물의 양극용해를 행하여 $\gamma'$을 보정할 필요가 있다.

한편, 黑澤등[3-8]은 미소량의 불안정한 추출물 관찰, micro조직의 관찰, 추출물의 insitu관찰 그리고

추출물의 相 해석 및 정량을 가능케 하는 방법으로써 비수용매계 전해액을 사용한 선택적 정전위 에칭법(selective potentiostatic etching by electrolytic dissolution method)을 개발하고 주로 鐵基 합금 중의 金屬間化合物, 炭化物, 窒化物, 붕화물, 隣化物 등의 析出相 추출에 적용하고 있다. 특히, 종래의 수용액계 전해액은 −300mV(vs, SCE)이하에서 각종 석출상이 분해하는 것에 반하여 이 비수용매계 전해액을 사용한 정전위전해 에칭법은 전해영역이 넓기 때문에 선택적 추출이 가능하다. 또 비수용액을 사용하기 때문에 에칭면을 아주 깨끗하게 유지할 수 있으며 석출상과 동시에 方位의 microfacet pit를 관찰할 수 있는 잇점을 가지고 있다.

본 연구는 선택적 정전위전해추출법을 이용하여 Ni基 합금의 matrix相($\gamma$相)과 석출 $\gamma'$相을 분리하고 각 相의 조성 및 석출상의 형태를 관찰하는데 그 목적이 있다.

## 2. 實 驗 方 法

### 2−1 $\gamma$相의 용해와 $\gamma'$相의 추출

(1) 전해용 시료

분말야금법(HIP법)으로 제조한 AF115 초합금을 두께 0.3mm cuter wheel을 사용하여 6mm×6mm×2mm의 板狀으로 절단하였다. 이 板狀 시료를 樹脂로 mounting하고 #1200 SiC紙로 Buff연마하여 메틸알코올로 洗淨후 전해하였다. AF115의 화학조성은 Table. 1과 같다.

(2) 전해장치

Fig. 1은 전해장치를 나타낸 것이다. 電解電源으로는 Potentio−Galvanostat(HD-301)를 사용하였으며 電解槽에는 陰極(Pt. 2cm$^2$), 陽極(試料, 電解面積 0.35-0.5cm$^2$)을, KCl중간액에는 基準電極(TOA HC-205)을 각각 설치하였다. 중간액과 電解槽 사이에는 鹽橋를 사용하였으며 鹽橋의 가느다란 한쪽 끝을 시료의 부근에 가깝게 설치하였다. 전해중에 용액을 균일하게 하기 위하여 magnetic bar를 회전시켜 교반하였다. Pt는 分極을 방지하기 위하여 미리 白金黑으로 도금하였다.

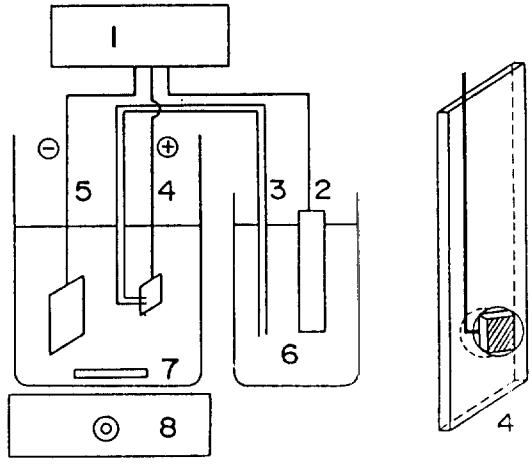
(3) 전해조건

Potentio-Galvanostat를 사용하여 정전위 및 정전류법으로 $\gamma$相과 $\gamma'$相을 분리추출하기 위한 전해조건은 다음과 같다.

· 정전위법(potentiostatic method)

電位 : 1.3V(vs. Ag/AgCl electrode)

電解液 : 초산 3%, 과염소산 2%, 메틸알코올 95%




1. Potentio-Galvanostat
2. Reference Electrode
3. Salt Bridge
4. Working Electrode
5. Counter Electrode
6. Saturated Potassium Chloride Solution
7. Magnetic Bar
8. Magnetic Stirrer

Fig. 1 Electrolysis experimental apparatus.

Table. 1 The chemical composition of alloy

| Alloy | Composition (mass%) | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Cr | Co | Mo | W | Nb | Ta | Zr | Ti | Al | Hf | B | Y | Ni |
| AF115* | 0.04 | – | 10.6 | 15.2 | 2.82 | 6.09 | 1.72 | – | 0.07 | 4.03 | 3.80 | 0.74 | 0.02 | – | 54.87 |

· 정전류법(galvanostatic method)

電流 : 10mA, 100mA

電解液 : 황산암모늄 2g, 구연산 2g, 증류수 200ml

(4) 전해액과 추출잔사

정전류법으로 전해할 경우 전해초기의 전해액은 無色이지만 전해가 진행됨에 따라 黃色을 띤다. 그러나 정전위법에 의한 전해액의 色 변화는 관찰할 수 없다. 전극 바로 아래에 떨어진 추출잔사, 그리고 물이나 메틸알코올로 洗淨하므로서 얻어진 잔사들은 원심분리기로 용액 및 洗淨液과 분리하였다. 이 조작을 數 回 반복하고 殘液을 증발시켜 추출잔사를 얻었다. 추출잔사는 黑色이었다.

## 2-2 ICP에 의한 γ와 γ′相의 조성 분석

추출잔사는 王水를 加하여 가열용해 시킨다음 HCl (1+1)로, 비수용매계 전해액은 물로 각각 희석하여 ICP로 분석하였다. Table. 2는 정전류법으로 10mA, 3hr.와 100mA, 1hr.의 전해조건에서 각각 독립적으로 전해한 용액의 평균 화학분석치 및 분석 정밀도를 나타낸 것이다. 또 Table. 3은 Al원소에 대하여 E(elemental analysis)분석과 S(sequential analysis)분석에 의한 분석치를 나타낸 것이다. 이 표에서 ( )는 분석치의 표준편차를 나타낸다. 이 표에 의하면 S분석보다 E분석법이 보다 정확한 data를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 이하의 분석은 E분석에 따른다.

## 2-3 X-ray회절에 의한 γ′相의 분석

전해추출한 잔사는 X-ray회절에 의해 相을 분석하였다. X-ray회절용 시료는 板相(6mm×6mm×2mm) 및 분말 2가지 이며 판상 시료는 SiC연마지 #1200까지 연마하였고 분말 시료는 유리판에 collodion으로 고정시켰다. 측정 조건은 Cu target, 30KV, 10mA이다.

## 2-4. SEM에 의한 γ′相의 관찰

추출잔사가 분말이기 때문에 兩面 테이프로 부착하였으며 carbon을 증착시켜 관찰하였다.

Table. 2 Chemical composition of matrix extracted by galvanostatic method

| | Composition (ppm/ml) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni | Co | Cr | Al | Ti | Mo | W |
| 10mA, 3hr(Average) | 40.02 | 22.17 | 19.75 | 1.46 | 0.74 | 4.60 | 6.63 |
| | ±0.40 | ±0.09 | ±0.10 | ±0.05 | ±0.03 | ±0.13 | ±0.22 |
| 100mA, 1hr(Average) | 104.8 | 53.56 | 47.23 | 4.02 | 1.54 | 9.27 | 11.22 |
| | ±0.8 | ±1.19 | ±0.33 | ±0.01 | ±0.07 | ±0.44 | ±1.08 |

Table. 3 Accuracy of analytical value of aluminium in I.C.P analysis

| Method | Time(hr) | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 3 | 5 |
| Elemental | 0.42(0.74)* 0.74(0.42)* | 1.67(1.0)* 1.17(5.1)** | 2.58(0.3)* 2.60(0.5)* |
| analysis(ppm) | 0.69(7.21)** | | 1.50(3.6)** |
| Sequential | 0.35(65.8)* | 1.78(0.6)* 2.63(5.3)* | 3.67(2.8)* |
| analysis(ppm) | 0.75(4.9)** 0.17(21.9)** | 0.67(2.7)** 1.35(9.6)** | 0.88(1.3)** 0.7(10.3)** |

* : Galvanostatic electrolysis ** : Potentiostatic electrolysis ( ) : RSD(%)

## 3. 實驗結果 및 考察

### 3-1. γ相의 용해와 γ'相의 추출

黑澤 등[3-8]은 메틸알코올 등의 비수용액을 사용한 정전위법으로 초합금이나 stainless steel을 전해하므로써 γ'相, β相의 관찰이 가능하다고 하였다.

Fig. 2는 stainless steel과 초합금 중의 γ'相, β相 및 각종 석출물의 分解 電位-電流密度 곡선이다. 이 그림에 의해 탄화물 등의 석출물은 γ相과 동시에 분해하지만 γ'相과 β相은 분해하지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 3 및 4는 각각 정전위법, 정전류법으로 전해했을 경우 전해액 중에 있는 각 원소의 농도비를 전해 시간에 대해 도시한 것이다. 본래 γ'相이 균일하게 추출된다면 추출시간에 관계없이 γ'相의 구성원자수 比는 일정하게 되는데 Fig. 3으로 부터 알 수 있는 바와 같이 Ni/Cr, Ni/Co, Co/Cr의 比는 일정하다. 그러나 Cr/Al, Co/Al, Ni/Al 比는 Al/Ti를 제외하고 시간의 경과와 더불어 증대한다. 이 이유로서는 (1)Al의 분석, (2)탄화물상, β相 등 다른 相

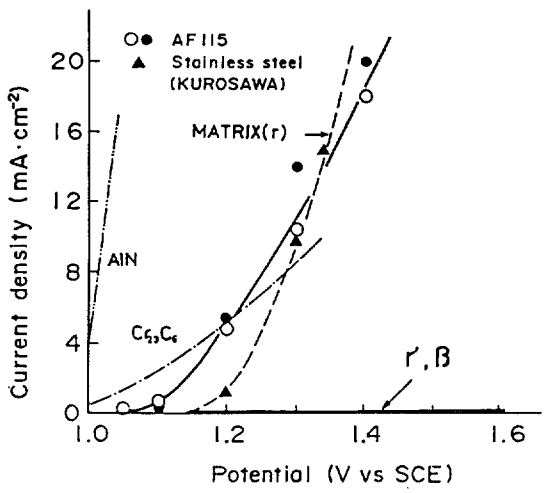



Fig. 2 Potential-current density curves of AF115, stainless steel and potential-current density curve of isolated matrix(γ)in 3% nitric acid-2% perchloric acid-methyl alcohol(200ml)electrolytic solution.

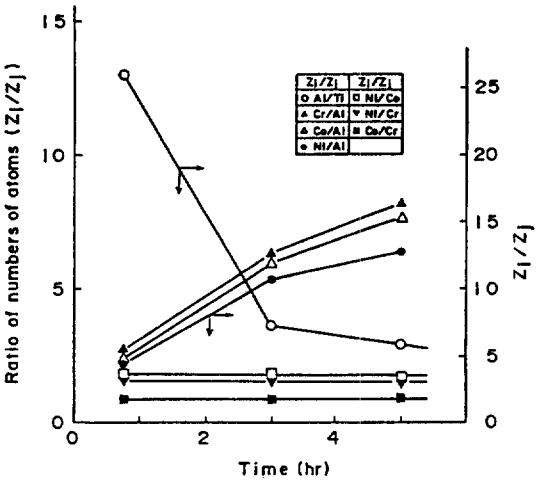



Fig. 3 Relationship between atomic ratio and electrolysis time of potentiostatic method.

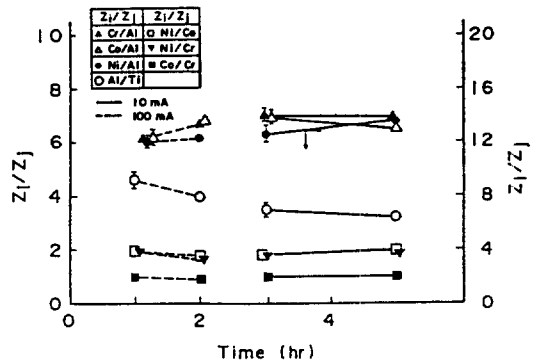



Fig. 4 Relationship between atomic ratio and electrolrsis time of galvanostatic method (10mA, 100mA)

의 불균일한 용해 가능성등을 생각할 수 있는데, Al의 분석에 대해서는 Table. 3으로 부터 알 수 있는 바와 같이 Al농도 1-3%영역에서는 정밀도가 충분히 높기 때문에 Fig. 3의 경향을 설명할 수는 없다. 後者에 대해서 黑澤등[3]은 $Cr_{23}C_6$등의 탄화물 相은 용해되지만 Ti(C, N)등은 용해되지 않고 γ'相에 혼입되기 때문에 γ'相의 구성원자수 比가 증대한다고 지적하였다. 그런데 본 실험에서 사용한 AF115에는 Nb, W이 공존하고 있어서 이들이 타 성분계 탄화

Table. 4 The atomic ratio in matrix extracted by galvanostatic electrolysis.

| Sample | Number of atom ratio ( $Z_i$ / $Z_j$ ) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni/Al | Ni/Co | Ni/Cr | Al/Ti | Co/Al | Cr/Al | Co/Cr | Al/Mo | Al/W | Ni/Ti |
| Galvano-static | 12.60 | 1.79 | 3.50 | 1.81 | 0.99 | 6.95 | 7.02 | 1.50 | 1.13 | 4.41 |
| 10mA | ±0.55 | ±0.03 | ±0.26 | ±0.03 | ±0.01 | ±0.27 | ±0.27 | ±0.10 | ±0.07 | |
| Galvano-static | 11.98 | 1.97 | 4.63 | 1.96 | 1.00 | 6.10 | 6.10 | 2.44 | 1.54 | 5.55 |
| 100mA | ±0.12 | ±0.03 | ±0.23 | ±0.06 | ±0.03 | ±0.15 | ±0.06 | ±0.24 | ±0.08 | |

물의 불용해 잔사로서 혼입되기 때문에 증대된다고 생각하지만 이러한 현상을 충분히 설명하기란 현재로서는 곤란하다.

한편 수용액계 전해액에 의한 정전류 전해법은 정전위 전해법보다 시료의 용해속도도 빠르고 균일한 용해를 하기 때문에 γ相과 γ'相의 정성적, 정량적 분석이 가능하다. Table. 4는 정전류법으로 10mA와 100mA의 조건하에서 각각 3회 추출한 결과를 나타낸 것이다. 이표에서 알수 있는 바와 같이 10mA의 저전류 하에서는 부착석출량이 많다. 또한 100mA의 조건하에서도 추출분리가 활발하게 일어나 석출량이 많지만 미용해한 γ相이 박리하여 떨어지기 때문에 γ'相 중에 혼입할 가능성이 있다. 따라서 γ'상의 추출에는 수용액계 전해액에 의한 정전류법(10mA)결과를 채택하여 γ'상의 조성을 결정하였다.

### 3-2 ICP분석법에 의한 γ相과 γ'相의 조성분석

ICP분석결과에 의거, γ 및 γ'相 중에 있는 각 원소의 원자수 比를 아래와 같이 계산하였다.

용액 1ml중에 존재하는 각 원소의 추출량(ppm/ml)은 $W_i$, i성분의 원자량을 $M_i$, 용액 1ml중에 존재하는 원소의 원자수를 Z라 하면 $Z_i$(atoms/ml)는 (1)式으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{W_i}{M_i} = Z_i \qquad (1)$$

따라서 용액 중에 존재하는 i 및 j원소의 원자수比는 式(2)와 같다.

$$\frac{Z_i}{Z_j} = \frac{W_i}{Mi} / \frac{W_j}{M_j} \qquad (2)$$

지금 Co의 원자수를 1이라 가정하면, γ相의 구성원자수 比는 $Ni_{1.81}$ $Co_{1.0}$ $Cr_{1.01}$ $Al_{0.14}$ $Ti_{0.04}$ $Mo_{0.13}$ $W_{0.10}$ $Nb_x$로 주어진다.

Table. 5는 정전류법으로 추출분리한 γ'相 분말을 왕수로 용해한 후 ICP로 분석한 결과이다.

Table. 5 Chemical composition of γ' solution

| Sample | Composition(ppm/ml) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni | Co | Cr | Al | Ti | Mo | W |
| Average | 61.90 ±0.55 | 8.45 ±0.07 | 1.97 ±0.05 | 5.12 ±0.07 | 5.90 ±0.03 | 0.63 ±0.11 | 5.38 ±0.55 |

Table. 6은 γ'相 중에 존재하는 각 원소의 比를 나타낸 것이다.

γ'相의 구성원자수 比는 다음과 같이 주어진다.

$(Ni_{2.71}$ $Co_{0.19}$ $Cr_{0.09}$ $Mo_{0.03})$ $(Al_{0.22}$ $Ti_{0.26}$ $Co_{0.19}$ $W_{0.24}$ $Nb_{0.09})$

Table. 6 The atomic ratio in γ' precipitation

| Sample | Number of atom ratio. ( $Z_i$ /$Z_j$ ) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni/Al | Ni/Co | Ni/Cr | Al/Ti | Co/Al | Cr/Al | Co/Cr | Al/Mo | Al/W | Ni/Ti |
| G 3 Average | 5.56 ±0.13 | 7.35 ±0.13 | 27.82 ±0.96 | 1.54 ±0.03 | 0.76 ±0.02 | 0.21 ±0.01 | 3.78 ±0.13 | 28.90 ±5.46 | 6.49 ±0.75 | |

여기에서는 後述하는 X-ray회절 결과로 부터 $\gamma'$相의 $A_3B$형 결정구조를 가지고 있기 때문에 종래의 연구와 똑같이 A group에는 Ni, Cr, Co, Mo이 B group에는 Al, Ti, W, Nb이 주요 원소로 구성되어 있다고 하고 $\gamma'$의 구성원자수 비를 구하였다. Co에 대하여는 A group과 B group에 等mole씩 분배하였다.

Kriege와 Baris[2]는 IN100(9.8%Cr, 15%Co, 3.1%Mo, 5.7%Ti, 5.6%Al, 0.9%V), Nimonicl15(14.8%Cr, 14.8%Co, 3.1%Mo, 3.9%Ti, 4.8%Al) 및 Nicrotung (11.0%Cr, 9.8%Co, 8.0%W, 4.2%Ti, 4.4%Al)중에 $\gamma'$相으로서 각각 $Ni_{2.49}Co_{0.39}Cr_{0.14}Al_{0.56}Ti_{0.34}V_{0.05}$ $Mo_{0.03}Ni_{2.60}Co_{0.31}Cr_{0.16}Al_{0.62}Ti_{0.29}Mo_{0.02}$ 및 $Ni_{2.63}Co_{0.25}Cr_{0.13}Al_{0.60}Ti_{0.30}W_{0.09}$로 주어지고 합금조성에 따라 $\gamma'$相의 조성은 다르다. 특히 합금중의 Al/Ti atomic ratio는 1.7이고 추출한 $\gamma'$相의 Al/Ti比는 1.6으로서 兩者의 比가 상당히 가깝다. 이것은 Kriege와 Baris도 지적한 바와 같이 기대되는 Al/Ti比를 갖는 $\gamma'$相은 합금중의 Al/Ti比로 결정될 수 있다는 것을 의미하며 이들의 관계는 초합금의 설계에 중요한 지침이 될 것이다.

### 3-3 X-ray에 의한 $\gamma'$相의 분석

Fig. 5는 수용액계 전해액을 사용하여 정전류법으로 추출한 $\gamma'$相 분말시료의 X-ray회절 결과이다.

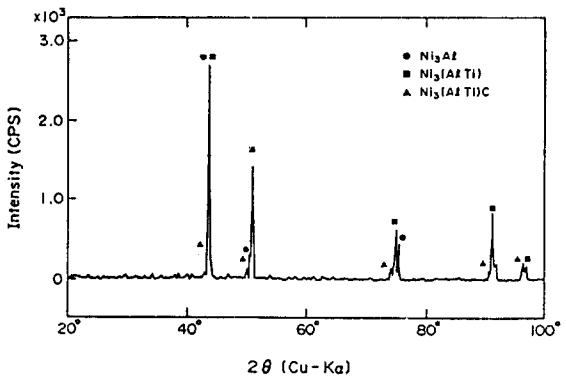
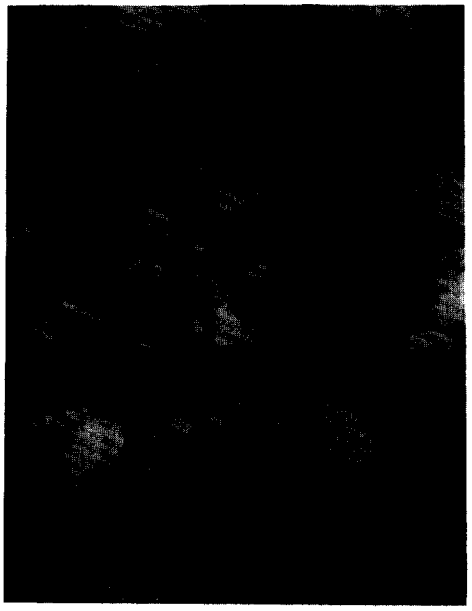
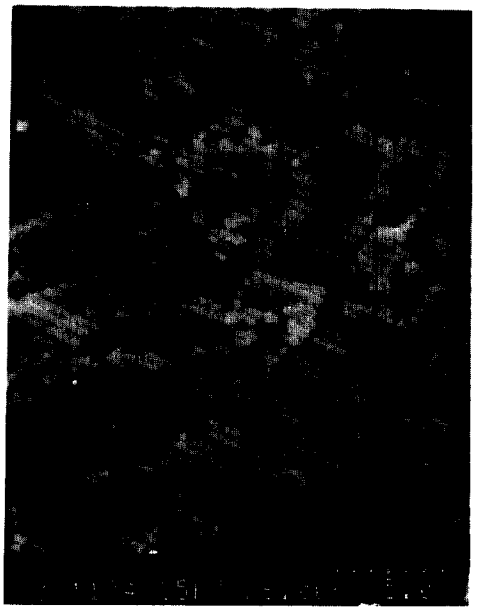



Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $\gamma'$ phase isolated from AF115



(a) 100mA



(b) 10mA

Photo. 1 Observation of gamma prime in AF115 by galvanostatic method.

수용액계 전해액의 경우도 비수용액계 전해액과 똑같은 결과를 나타낸다. 이 그림으로부터 γ′相은 $Ni_3Al$, $Ni_3(Al, Ti)$를 기본형으로 하고 있으며, 앞에서 기술한 구성원자수 比를 갖는 γ′相과 $Ni_3(Al, Ti)C$系의 탄화물 존재가능성도 알 수 있다. 앞에서도 언급한 바와 같이 정전위법(1.3volt)에서는 탄화물상이 matrix와 동시에 용해하고 정전류법에서도 γ′相과 탄화물이 공존하는 것은 곤란하므로[3] $Ni_3(Al, Ti)C$系 혹은 타성분계 탄화물상의 존재 및 그 존재 비율에 대하여는 이후의 과제라고 생각한다.

### 3-4 SEM에 의한 석출상의 형태 관찰

Photo. 1(a)는 정전류법(100mA)으로 1hr 전해추출한 γ′相을 나타낸 것이다. γ′相은 0.2-0.3μm의 四角形狀을 갖는 미세한 相과 1-1.5μm의 塊狀형태의 相으로 구성되어 있다.

Photo. 1(b)는 정전류법(10mA)으로 5hr 전해추출한 후 시료 표면에 있는 γ′相의 표면 사진으로 미세한 γ′相과 용해되지 않은 板狀의 相이 관찰된다.

## 4. 結 論

HIP법으로 제조한 AF115중의 γ′相을 정전류법, 정전위법으로 추출하고 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) γ′의 추출분리는 정전위법, 정전류법 모두 가능하지만 정전류법을 이용한 10mA의 전해조건이 가장 안정한 γ′相을 얻을 수 있다.

2) ICP에 의해 분석한 γ 및 γ′의 組成比는 다음과 같다.

γ相 : $Ni_{1.81}$ $Co_{1.0}$ $Cr_{1.01}$ $Al_{0.14}$ $Ti_{0.04}$ $Mo_{0.13}$ $W_{0.10}$ $Nb_x$

γ′相 : $(Ni_{2.71}$ $Co_{0.19}$ $Cr_{0.09}$ $Mo_{0.03})$ $(Al_{0.22}$ $Ti_{0.26}$ $Co_{0.19}$ $W_{0.24}$ $Nb_{0.09})$

3) X-ray 회절결과 γ는 NiAl, γ′은 $Ni_3Al$, $Ni_3(Al, Ti)$型이다.

## 5. 參 考 文 獻


1. R. C. Benn & J. K. Tien, "Super Alloys", p.541, ASM Metals Park, Ohio. U.S.A, 1980
2. O. H. Kriege & J. M. Baris, Trans. , ASM, 62, p.195. (1969)
3. 黑澤文夫, 田口 龍, 松本龍太郎, 日本金屬學會誌, 43, p.1068 (1979)
4. 黑澤文夫, 田口 龍, 松本龍太郎, 日本金屬學會誌, 44, p.539 (1980)
5. 黑澤文夫, 田口 龍, 松本龍太郎, 日本金屬學會誌, 45, p.165 (1981)
6. Massao SAEKI, Fumio KUROSAWA & Munetsugu MATSUO, Trans. ISIJ, 26, p.1017, (1986)
7. 黑澤文夫, 田口 龍, 日本金屬學會誌, 50, p.89 (1986)
8. Fumio KUROSAWA, Surface and Interface Analysis, 12, p.203, (1988)