

L₁₂-Ni₃Al 금속간화합물의 강도특성에 관한 연구

한창석^{*†} · 천창환^{*} · 한승오^{**}

^{*}호서대학교 국방과학기술학과, ^{**}호서대학교 융합기술연구소

A Study on the Strength Characteristics of L₁₂-Ni₃Al Intermetallic Compound

Chang-Suk. HAN^{*†}, Chang-Hwan. Chun^{*}, Seung-Oh. Han^{**}

^{*}Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University

^{**}Institute of Fusion Technology, Hoseo University

165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

Abstract Structural studies have been performed on precipitation hardening found in Ni₃Al based ordered alloys using transmission electron microscopy (TEM). Tilt experiments by the weak-beam method were made to obtain some information concerning the cross slip mechanism of the superlattice dislocation. The strength of γ'-Ni₃(Al,Ti) increases over the temperature range of experiment by the precipitation of fine γ particles. The peak temperature where a maximum strength was obtained shifted to higher temperature. Over the whole temperature range, the interaction between dislocation and γ precipitates is attractive. On the temperature range of 773 K to 973 K, the dislocations in γ' matrix move on (111) primary slip plane. When the applied stress is removed, the dislocations make cross slip into (010) plane, while those in γ precipitates remain on the (111) primary slip plane. The increase of high temperature strength in γ'-Ni₃(Al,Ti) containing γ precipitates is due to the restraint of cross slip of dislocations from (111) to (010) by the dispersion of disordered γ particles.

(Received December 10, 2008; Accepted December 16, 2008)

Key words: Intermetallic compound, L₁₂-ordered phase, Superlattice dislocation, High temperature strength, Precipitation

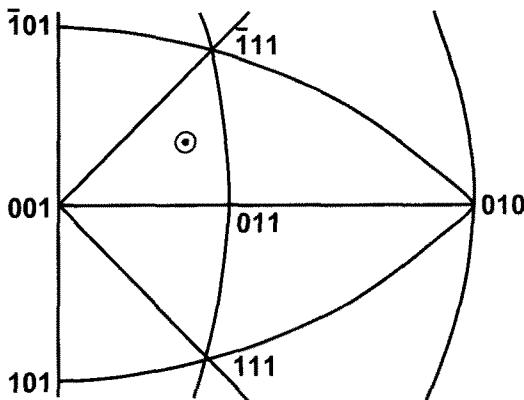
1. 서 론

Ni₃Al을 대표하는 γ'-L₁₂형 금속간화합물의 대부분은 온도상승과 함께 강도가 높아지는 특이한 성질 때문에 강도의 온도의존성 및 결정방위의존성, 변형 속도의존성, 인장 · 압축이방성 등 상세한 연구가 진행되어 왔다[1-5]. 그러나, γ' 단상의 크리프강도는 Ni기 초내열합금보다 상당히 낮으며[6], 실온 및 중간온도에서의 강도를 고려하면 모상인 Ni 고용체(γ상)에서 γ상의 체적율은 50~60%가 최적이라고 보고되어 있다[7]. 즉, γ'상 단상만으로는 초내열재료로서의 실용화는 어렵기 때문에 실용화를 위해서는 다상화 또는 복합화를 통한 강화가 필요하다. Sastry *et al.*[8] 및 Ardell *et al.*[9]은 내부산화에 의해 Al₂O₃ 또는 SiO₂를 분산시킨 L₁₂형 규칙구조

와 불규칙구조의 Cu₃Au에 대하여 항복강도와 가공 경화거동을 관찰하였다. Kear *et al.*[10]은 γ'-Ni₃(Al,Ta)합금에서 γ' 단상으로부터의 석출에 대하여 보고하였으며, Ham *et al.*[11]은 화학양론조성보다 Ni-rich인 γ'-Ni₃(Al,Ti)합금에 γ상이 석출한다고 보고하였다. 그러나, Ni₃(Al,Ta)합금의 경우는 조성에 대한 언급이 없으며[10], Ni₃(Al,Ti)합금에 대해서는 용체화온도를 높게 하여도 균일한 용체화처리가 불가능하다고 기술되어 있다[11].

γ'-Ni₃(Al,Ti)합금에 대하여 조성 및 열처리를 염밀히 제어하여 γ'상에 불규칙 γ상 (Ni 고용체)을 미세하게 분산시키면 현저한 석출경화현상이 일어나며, 특히, γ석출상과 전위 사이에는 전형적인 인력형 상호작용이 작용한다. 본 논문에서는 γ 석출상을 미세하게 분산시킨 γ'-Ni₃(Al,Ti) 합금에 대한 강도의 온

[†]E-mail : hancs@hoseo.edu



◎ Compression axis

Slip system	Schmid factor
(111) [101]	0.468
(111) [101]	0.335
(010) [101]	0.426
(111) [121]	-0.163
$N = \frac{(010) [101]}{(111) [101]}$	0.910
$Q = \frac{(111) [121]}{(111) [101]}$	-0.348

Fig. 1. The orientation of the compression axis of the single crystal shown in the standard stereographic triangle. The Schmid factors are shown in the figure, where N is the ratio of the (010)[101] slip system to the (111)[101] slip system and Q is that of (111)[121] to (111)[101].

도의존성 및 고온변형조직에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시료제작 및 열처리

사용한 합금 원소는 99.9%Ni, 99.99%Al 및 99.7%Ti(스편지 형태)로서 합금조성을 Ni-18 mol%Al-4mol%Ti로 하여 진공용해한 후, 아르곤 가스 분위기에서 직경 5.5 mm, 길이 150 mm의 잉고트를 제작하였다. 단결정은 고주파가열로를 사용하여 진공분위기($\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa)에서 개량 Bridgman법으로 제작하였다. 도가니의 이동속도는 2.8×10^{-6} m/s이다. 제작한 단결정 잉고트는 X-선 Laue법에 의하여 결정방위를 해석하여 단결정으로 성장되어 있는 것을 확인하였다. 1423 K에서 168시간 동안 균질화처리를

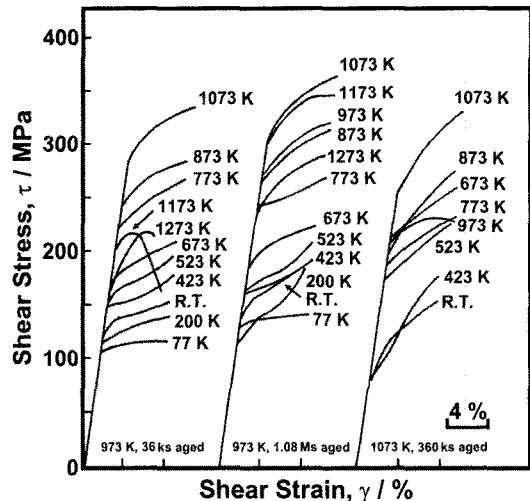


Fig. 2. The effect of test temperature and aging conditions on the stress-strain curves of Ni18Al-4Ti alloy.

실시한 후, Fig. 1에 나타낸 것과 같이 {111}<110> 슬립계와 {100}<110> 슬립계의 Schmid factor에 가까운 [123] 방위를 갖는 3 mm×3 mm×5 mm의 시료를 제작하였다. 제작한 시료를 973 K에서 36 ks(불완전시효), 973 K에서 1.08 Ms(완전시효), 1073 K에서 360 ks(과시효)의 3가지 조건에서 열처리하였다. 투과전자현미경(TEM) 관찰용 시료는 Twin-Jet 전해연마법에 의해 제작하였으며, 10% perchloric + 90% methanol의 전해액을 사용하여 전압 12 V, 전류 0.5 A, 300 sec의 조건으로 전해연마 하였다. 관찰에 사용한 TEM은 JEM-3010이다.

2.2 압축시험

298 K~1273 K의 온도영역에 대한 압축시험은 진공분위기($\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa)에서, 77 K에서의 압축시험은 액체질소 속에서, 200 K에서의 압축시험은 드라이아이스를 넣은 메탄을 속에서 하였다. 압축시험은 Instron형 시험기를 이용하여 변형속도 5.0×10^{-4} s⁻¹로 약 3%까지 압축변형 하여 임계전단응력(CRSS)을 측정하였다.

3. 실험결과

3.1 전단응력-전단변형 곡선

Fig. 2는 3가지 조건의 열처리를 실시한 시료의

전단응력(τ)-전단변형(γ) 곡선이다. 모든 시료는 온도 상승과 함께 항복응력은 증가하며, 가공경화도 커지는 것을 알 수 있으며, 항복강도는 1073 K 부근에서 최대값을 나타낸 후 저하하기 시작하며, 가공경화성도 작아진다. 불완전시효단계의 시료는 1173 K 이상의 고온에서 기공연화현상이 나타나며, 과시효단계 시료의 가공경화성은 다른 시효단계의 시료보다 큰 경향이 있는 것을 알 수 있다.

3.2 슬립계

$L1_2$ 형 규칙상에서는 $\{111\} < 110 >$ 슬립에 의해 형성되는 역위상경계(APB) 에너지에 비하여 $\{100\} < 110 >$ 슬립에 의해 형성되는 APB 에너지가 낮기 때문에 실온 및 저온에서는 $\{111\}$ 슬립이 활동하지만, 고온에서는 $\{100\}$ 슬립이 작용한다고 보고되어 있다[1-5][12].

Fig. 1에 본 실험에서 사용한 시료의 Schmid factor를 나타내었다. N값은 $(010)[\bar{1}01]$ 슬립계의 Schmid factor와 $(111)[\bar{1}01]$ 슬립계의 Schmid factor의 비를 나타낸 것으로 (111) 면에서 (010) 면으로의 전위교차 용이성을 나타내는 파라미터이며[1], Kear-Wilsdorf 기구[13]에 의한 항복응력의 역온도의 존성과 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있다. Q값은 $(111)[\bar{1}21]$ 과 $(111)[\bar{1}01]$ 과의 Schmid factor ratio이며, 초격자전위의 분해와 CRSS의 방위의존성에 관한 파라미터이다[4].

일반적으로, 단상인 $L1_2$ 형 규칙상은 온도상승과 함께 $(111)[\bar{1}01]$ 슬립계에서 $(010)[\bar{1}01]$ 슬립계로 교차슬립하며, 고온에서는 $(010)[\bar{1}01]$ 슬립계가 작용한다. 본 합금에서는 석출상에 의하여 $(111)[\bar{1}01]$ 슬립계가 고온까지 작용하여 $(010)[\bar{1}01]$ 슬립계가 제어되어 변형은 전위의 $\{111\}$ 면 슬립에 의하여 일어나는 것을 알 수 있다.

3.3 임계전단응력의 온도의존성

Staton-Bevan *et al.*[12,14,15]은 $Ni_3(Al,Ti)$ 단결정합금에 대하여 77 K~1200 K의 온도영역에서의 온도의존성과 변형조직에 대해서 보고하였으며, 사용한 합금의 조성(Ni18Al-6.16Ti)은 본 실험에서 사용한 합금조성(Ni18Al-4Ti)과 유사하다. 비교를 위하여 압축방위도 Staton-Bevan *et al.*과 같은 [123] 방위

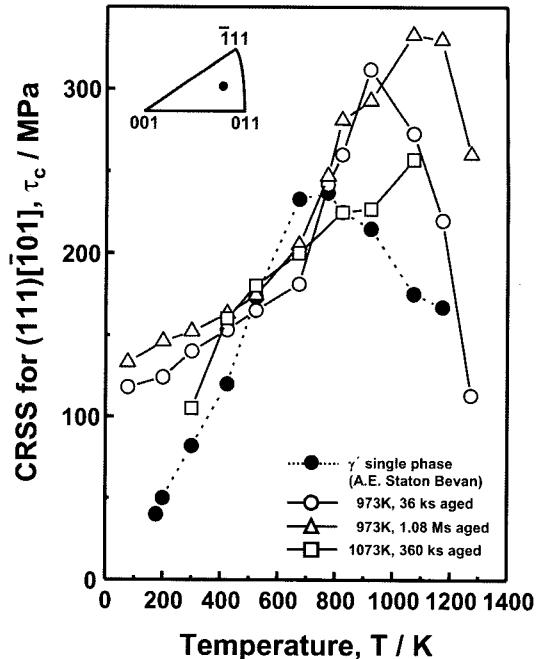


Fig. 3. The temperature dependence of the CRSS for $(111)[\bar{1}01]$ slip of Ni18Al-4Ti alloy single crystals aged at various temperatures.

를 선택하였다. Miura *et al.*[5]과 Ochiai *et al.*[16]도 $Ni_3(Al,5Ti)$ 단결정합금의 소성변형거동에 대해서 보고하였는데, 이 결과들도 결정방위에 대한 임계전단응력(CRSS)의 온도의존성 및 슬립면은 Staton-Bevan *et al.*의 결과와 일치하였다.

Fig. 3에 3가지 조건의 열처리시료에 대한 $(111)[\bar{1}01]$ 임계전단응력(τ_c)의 온도의존성을 나타내었다. 불완전 시효처리 및 완전 시효처리 시료에 대한 CRSS는 온도 상승에 따라 동일한 경향성을 나타내며 증가하는 것을 알 수 있으며, 3단계로 분류된다. 77 K~673 K의 온도영역에서는 CRSS가 완만하게 증가하는 것에 비하여, 673 K~1000 K(피크강도에 도달하기 전)의 온도영역에서는 급격하게 증가하여 온도의존성이 크며, 피크강도를 나타낸 후 연화하기 시작하지만, 피크강도 및 피크온도(T_p)는 Staton-Bevan *et al.*이 보고한 단상합금보다 상당히 높은 것을 알 수 있다. 피크강도를 나타내는 온도는 시효처리 온도보다 높기 때문에 γ 석출상의 조대화 및 용체화가 진행하고 있다고 생각된다. 과시효단계의 합금은 저온 (298 K~673 K)에서는 강도가 급격히 상승하지만 온도가 상승하면 온도의존성은 약해진다.

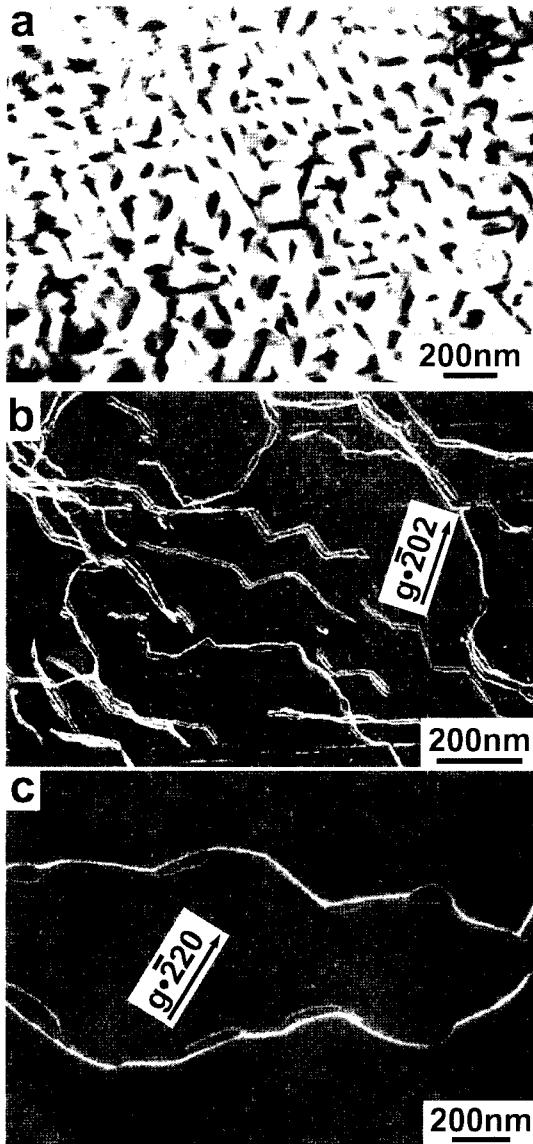


Fig. 4. Precipitates and deformation induced dislocations in the primary (111) glide plane. (a) 101 dark field image of disordered γ precipitates, (b) deformation induced dislocations at 77 K and (c) 673 K.

그러나, 1073 K에서도 연화현상은 일어나지 않는다. 이러한 결과로부터, 규칙상 γ 에 불규칙 γ 상을 미세하게 분산시키면 고온강도가 현저하게 상승하는 것을 알 수 있다.

3.4. 온도에 따른 변형조직의 변화

3.4.1 77 K~673 K의 변형조직

Fig. 4는 973 K에서 1.08 Ms (300시간) 동안 시

효처리한 후, 77 K과 673 K에서 변형시험을 하여 (111) 주슬립면에 평행하게 절단한 시료의 석출상과 전위조직이다. (a)는 $\bar{1}01$ 암시야 이미지로 γ 석출상의 형상이다. (b)는 $\bar{2}02$ 암시야 이미지로 전위가 4개로 분해되어 있는 것을 알 수 있다. 즉, 초격자전위가 $a[\bar{1}01] \rightarrow (a/6)[112] + \text{CSF} + (a/6)[\bar{2}11] + \text{APB} + (a/6)[\bar{1}12] + \text{CSF} + (a/6)[\bar{2}11]$ 형으로 분해되어 있는 것을 알 수 있다. 또, 77 K에서의 전위배열은 석출상의 배열에 지배되어 특별한 방향성이 없는 것을 알 수 있다. (c)에 나타낸 것과 같이 673 K에서 변형시킨 경우에도 전위의 방향성은 확인할 수 없다. (b) 및 (c) 모두 초격자전위는 입자가 존재하는 곳에서 부분전위 사이에 작용하는 척력에 의하여 부풀어 있는 형태이며, $(111) \rightarrow (010)$ 슬립면으로 시료를 경사시키는 실험을 통하여 초격자전위 폭을 측정한 결과, 전위가 (111)면상에 있는 것이 확인되었다.

3.4.2 773 K~973 K의 변형조직

Fig. 5는 973 K에서 1.08 Ms 동안 시효처리(완전시효)한 후, 873 K에서 변형시켜 (111) 슬립면에 평행하게 제작한 시료에서 관찰된 전형적인 전위조직이다. 전위는 202 weak-beam을 이용하여 촬영한 암시야 이미지이다. 사진으로부터 전위는 방향성이 있는 것을 알 수 있으며, 대부분이 직선형태의 나선전위라는 것을 알 수 있다. 이 온도영역에서는, 초격자전위가 2개의 부분전위로 분해하고, $a[\bar{1}01] \rightarrow (a/2)[\bar{1}01] + \text{APB} + (a/2)[\bar{1}01]$ 의 APB형 분해인 것을 알 수 있다.

2개의 부분전위와 그 사이의 APB가 존재하는 결정면을 조사하기 위하여 (111) 주슬립면에서 (010) 교차슬립면까지, 또, 반대로 (010)면에 수직한 (101)면까지 시료를 경사시켜 동일한 콘트리스트 조건으로 관찰한 초격자전위를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6으로부터 γ' 모상의 초격자전위 폭(사진의 M)은 (010)면 위에서 더욱 확장되고, (010)면 위에 있는 것을 알 수 있다. 한편, γ 석출상의 초격자전위 폭(사진의 P)은 (010)면 위에서 더욱 확장될 뿐만 아니라 (121) 또는 (111)면 위에서 확장되는 것을 알 수 있다. 특히, (d)에서는 모상의 초격자전위는 수직으로 되며, 또한 중첩되어 1개로 보이는 것에 반하여, γ 상의 전위는 2개로 관찰되어 모상과 γ 상의 전위는

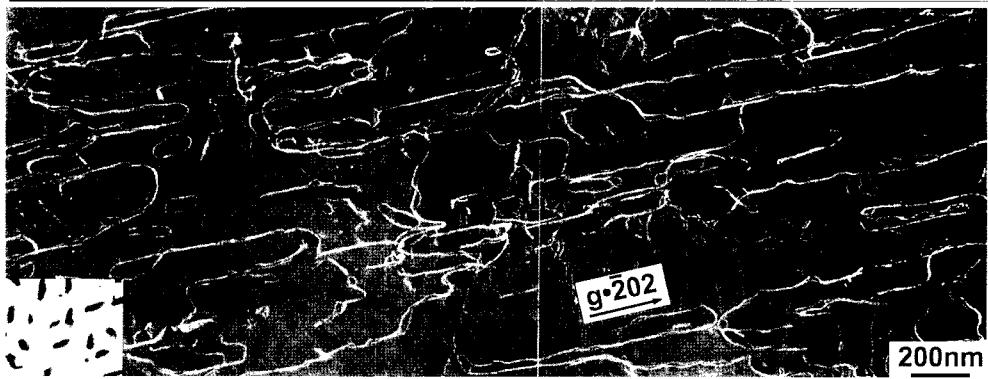


Fig. 5. TEM weak-beam image showing straight screw dislocations on the primary (111) slip plane in the specimen deformed at 973 K by 3% and sliced parallel to the primary slip plane.

동일한 면 위에 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 즉, γ' 모상의 초격자전위는 (111)에서 (010)으로 교차슬립하고 있으며, γ 석출상의 초격자전위는 (111) 주슬립면에 남아 있는 것을 알 수 있다. 그러나, (111)면에 평행하게 절단한 시료에 긴 전위가 있는 것은 (111)면에서 슬립이 일어나는 것을 나타낸다. Caillard *et al.*[17]은 Ni₃Al 단결정에 대하여 in-situ 실험을 통하여 응력을 부가한 상태에서의 전위는 항상 (111)면 위에서 슬립이 일어나고, 응력을 부가하지 않은 상태에서는 초격자전위가 교차슬립 하여 (010)면 위에 있다고 보고하였다. 본 실험의 결과는 응력을 부가하지 않은 상태이며, Caillard *et al.*의 결과와 일치한다. 또, Veyssiére *et al.*[18]은 923 K에서 변형시킨 다결정 Ni₃Al의 전위형태를 관찰하여 나선전위는 (111)면 위를 슬립하지만 (001)면 위에서 분해되며, 또한 APB는 (001)면의 평면 위에 있을 뿐만 아니라 곡면을 형성한다고 보고하였다. 이 결과도 Fig. 6의 결과와 일치한다.

3.4.3 1073 K~1273 K의 변형조직

Fig. 7(a) 및 (b)는 각각 973 K에서 36 ks 시효처리(불완전시효)한 시료를 1073 K에서 변형시킨 후, (010)에 평행하게 절단한 시료의 석출상과 전위이다. 시험온도가 시효처리 온도보다 높기 때문에 γ 상이 성장하였을 가능성이 있지만, Fig. 4(a)와 비교하여 입자는 미세한 것을 알 수 있다. 사진으로부터 973 K의 전위배열과는 매우 다르며, 초격자전위의 배열에 방향성이 없고, 대부분의 전위가 (010)면 위를 슬립

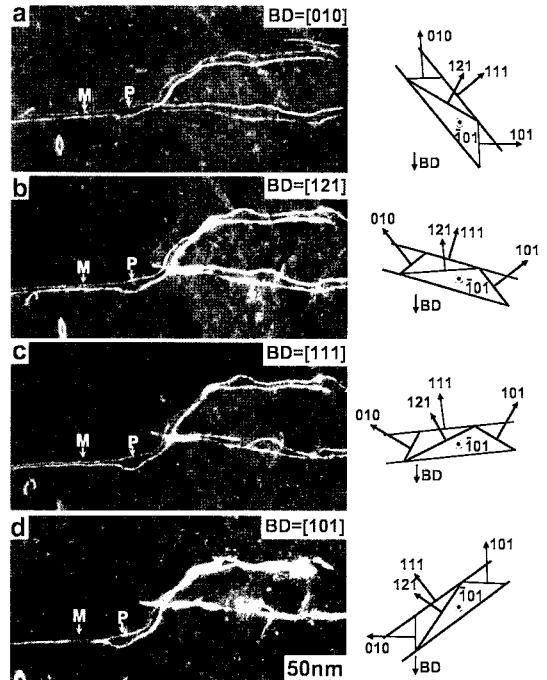


Fig. 6. Week-beam dark field images of a superlattice dislocation. The tilt experiment (tilt axis is parallel to g) reveals that the dislocation in matrix is dissociated on the cube cross slip plane (010) and that in precipitates is dissociated on the primary slip plane (111). The test temperature is 973 K. (a) BD = [010], (b) BD = [121], (c) BD = [111] and (d) BD = [101].

하고 있는 것을 알 수 있다. 초격자전위 사이의 폭이 커지며, 이러한 전위의 간격을 측정하면 1073 K의 (010)면에 대한 APB 에너지는 약 63 mJ/m²로 (111)면의 APB 에너지인 180 mJ/m²[19]에 비해 약 1/3 정도이다.

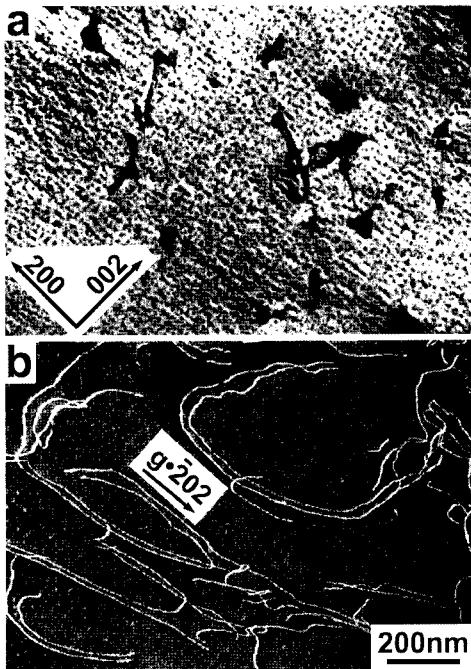


Fig. 7. Precipitates and deformation induced dislocations on the cube cross slip plane (010). (a) 001 and (b) 202 dark field images. The test temperature is 1073 K.

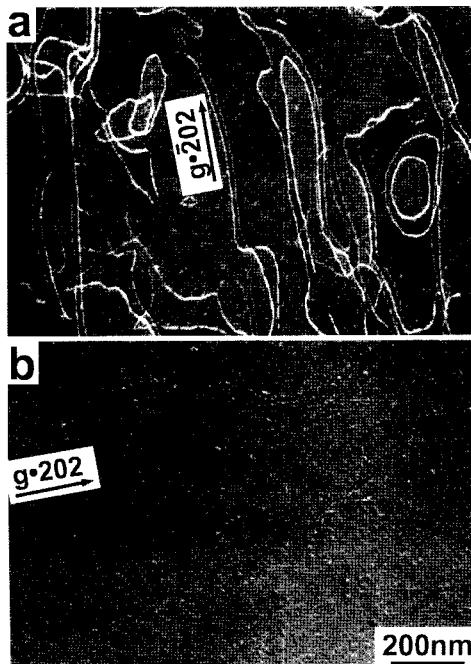


Fig. 8. Deformation induced dislocations taken under the different operating diffractions. (a) $g = 202$ and (b) $g = 202$. Note that the dislocations are out of contrast in (b). The test temperature is 1073 K.



Fig. 9. Dislocations induced by deformation at 1273 K. A part of precipitates are dissolved and some stacking faults are observed.

Fig. 8은 (010)면에 대한 $g = \bar{2}02$ 와 $g = 202$ 의 weak-beam 이미지이다. $g = \bar{2}02$ 에서는 2개로 분해되어 있는 초격자전위가 관찰되고, $g = 202$ 에서는 $g \cdot b = 0$ 의 조건을 만족하여 2개 모두 콘트리스트가 소실되어 있다. 즉, 나선전위가 많은 것을 알 수 있다. 이 사진으로부터 초격자전위가 (010)면에서 $a[101] \rightarrow (a/2)[\bar{1}01] + APB + (a/2)[\bar{1}01]$ 의 APB형 분해를 하는 것을 알 수 있다[20].

Fig. 9에 973 K에서 1.08 Ms 동안 시효처리한 시료를 1273 K에서 변형시킨 조직을 나타내었다. 시험온도인 1273 K은 단상영역이며, γ 석출상의 크기 및 체적율이 작고, 형상도 판상인 것을 알 수 있다. 초격자전위의 간격은 더욱 확장되어 1개로서 관찰되었다. 또, 다수의 적층결함이 관찰되었다.

4. 고 찰

Fig. 10은 Fig. 6의 경사실험을 기본으로 γ 석출상과 γ' 모상의 전위를 모식적으로 나타낸 것이다. 모상의 전위는 (111)면으로부터 APB 에너지가 낮은 (010)면으로 교차슬립하지만, 불규칙 γ 상의 전위에는 $(111) \rightarrow (010)$ 로 교차슬립하는 구동력은 외부응력 혹은 내부응력 이외에는 없기 때문에 (111)면에 남게 된다. 불규칙 γ 상과 전위사이에는 인력 상호작용이 작용하고, 운동전위는 γ 상을 선행한다고 생각할 수 있다. 따라서, 고온에서는 γ 입자가 없을 때는 Fig. 11(a)와 같이 전위는 $(111) \rightarrow (010)$ 면으로 교차슬립을 일으키고, 최종적으로 (010)면에서 슬립이 일어나

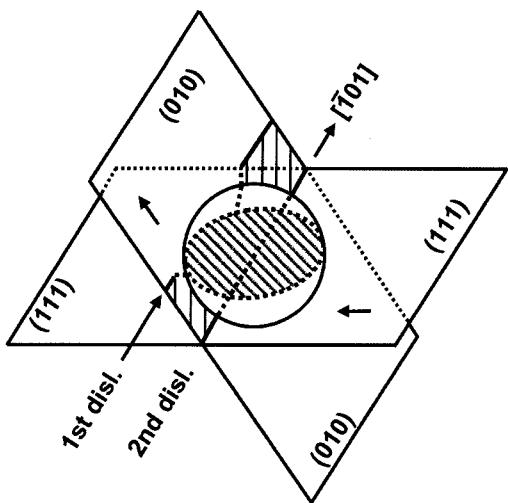


Fig. 10. Schematic illustration of the geometry of superlattice dislocation in the ordered γ' matrix and γ particle.

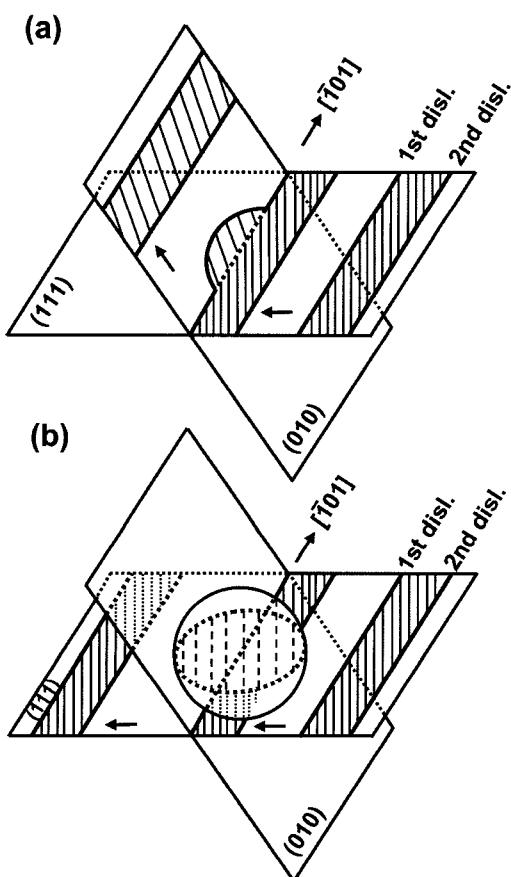


Fig. 11. Schematic illustration showing the acceleration of (111) slip in the ordered γ' phase containing disordered γ particle.

연화가 일어나지만, γ 석출상이 존재하면 Fig. 11(b)와 같이 γ 입자에서 전위가 (111)면에 구속되기 때문에 전위선이 (010)면으로의 교차슬립이 제어된다고 생각할 수 있다. 이 결과, 석출경화에 의해 강도가 상승하며, 강도의 (+) 온도의존성이 고온까지 유지되어 피크강도를 나타내는 시험온도가 고온으로 이동한다고 판단된다.

5. 결 론

1. $\gamma'-\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 규칙상에 불규칙 γ 상을 미세하게 분산시키면 단일상에 비하여 모든 시험온도에서 강도가 상승하며, 피크강도를 나타내는 시험온도가 고온으로 이동한다.
2. 모든 시험온도에서 불규칙 γ 상과 전위사이에는 인력형 상호작용이 작용하며, 773 K~973 K의 온도 영역에서 γ 의 전위는 (111)면을 슬립하지만, 응력을 제거하면 (010)면에서 교차슬립 하며, 1073 K 이상에서 전위는 (010)면을 슬립하여 강도는 저하한다.
3. 높은 고온강도를 나타내는 이유는 (111) \rightarrow (010)의 교차슬립이 γ 석출상의 분산에 의해 제어되기 때문이며, γ 상에 γ 상을 미세하게 분산시키면 고온강도를 개선할 수 있다.

참고문헌

1. F. Iida, T. Suzuki and E. Kuramoto : Acta Metallurgica, **27** (1979) 637.
2. F. Harada : Advances in Materials and Processes, **20** (2007) 1232.
3. K. Kimura, H. Y. Gao and S. Hata : Materia Jap. **45** (2006) 863.
4. S. S. Ezz, D. P. Pope and V. Paidar : Acta Metall., **30** (1982) 921.
5. S. Miura, S. Ochiai, Y. Oya, Y. Mishima and T. Suzuki : J. Japan Inst. Metals, **51** (1987) 400.
6. R. G. Davies and T. L. Johnston : *Ordered alloys*, Ed. by B. H. Kear, C. T. Sims, N. S. Stoloff and J. H. Westbrook, Baton Rouge, La, Claitor's Publishing Division, (1970) 447.
7. P. Beardmore, R. G. Davies and T. L. Johnston : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969) 1537.
8. S. M. L. Sastry and B. Ramaswami : Acta Met., **23** (1975) 1517.
9. A. J. Ardell and S. Pattanaik : Phil. Mag. A, **50**

- (1984) 361.
10. B. H. Kear, J. E. Doherty, A. F. Giamei and L. P. Lemaire : *Proc. 30th Ann. Meeting Electron Microscopy Society of America*, Ed. by C. J. Arceneaux, Claitor's Publishing Division, (1972) 588.
 11. R. K. Ham, R. H. Cook and G. R. Purdy : *Metal Sci. J.*, **6** (1972) 73.
 12. A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings : *Phys. Stat. Sol. (a)*, **29** (1975) 613.
 13. B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf : *Trans. Met. Soc. AIME*, **224** (1962) 382.
 14. A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings : *J. Mater. Sci.*, **10** (1975) 505.
 15. A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings : *Philos. Mag. A*, **32** (1975) 787.
 16. S. Ochiai, S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki : *J. Japan Inst. Metals*, **51** (1987) 608.
 17. D. Caillard, N. Clement and A. Couret : *Philos. Mag. Lett.*, **58** (1988) 263.
 18. P. Veyssiére, J. A. Horton, M. H. Yoo and C. T. Liu : *Philos. Mag. Lett.*, **67** (1987) 17.
 19. C. S. Han and J. Lee : *J. Kor. Soci. Heat Treat.*, **21** (2008) 251.
 20. S. Amelincks : *Dislocations in Solids*, Ed. by F. R. N. Nabarro, (1999) 67.