

Zr-Ti-Cu-Ni-Be 합금으로 제조된 상용 골프클럽헤드의 부위별 물리적 특성 및 기계적 거동

최영철 · 홍순익[†]
충남대학교 금속공학과

Mechanical Behavior and Physical Properties of Zr-Ti-Cu-Ni-Be Amorphous and Partially Crystallized Alloy Extracted from a Commercial Golf Club Head

Young Chul Choi and Sun Ig Hong[†]

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University

(2005년 8월 4일 받음, 2005년 10월 11일 최종수정본 받음)

Abstract The deformation behavior of a bulk amorphous and crystallized amorphous Zr_{22.5}Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} alloy extracted from a commercial golf club head was characterized at room temperature and 300°C. At room temperature, amorphous specimens revealed higher yield stress and ductility than partially crystallized alloy specimens. Amorphous alloy displayed some plasticity before fracture, which resulted from strain hardening and repeated crack initiation and propagation. The fracture is mainly localized on one major shear band, and the compressive fracture angle of the amorphous specimen between the stress axis and the fracture plane was about 40°. Scanning electron microscope observations revealed mainly a vein-like structure in the amorphous alloy. But the fracture surface of partially crystallized amorphous alloy consisted of vein-like and featureless fracture structure. The partially crystallized alloy extracted from the thick part of the club fractured in the elastic region, at a much lower stress level than the amorphous, suggesting that relatively coarse crystal particles formed during cooling cause the brittle fracture.

Key words bulk amorphous, partially crystallized amorphous, compression, crack propagation, vein pattern.

1. 서 론

비정질합금은 결정금속과 다른 여러 가지 물리적 성질로 기존의 재료보다 성질이 우수한 재료를 제조할 수 있기 때문에 새로운 소재로서 관심의 대상이 되고 있다. 비정질의 높은 강도 및 경도와 우수한 내마모성, 내부식성 등의 우수한 물리적 특성은 지금까지 결정금속이 사용되었던 산업소재에 대한 대체 재료로서의 가능성을 높여주고 있다. 그러나 우수한 물리적 성질에도 불구하고 제조할 수 있는 두께에 한계가 있고 소성변형이 적어 현재까지 그 이용 범위는 제한되고 있다. 최초의 Au-Si 2원계의 비정질합금으로부터 최근 3원계, 4원계, 5원계 이상의 다원계 비정질합금의 제조 및 연구가 진행됨에 따라, 비정질 금속의 bulk화 및 비정질 형성에 대한 열역학적, 구조적 이론 정립이 가능하였다.¹⁾ 또한 제조 방법에 있어서 단순히 금냉이만 의존하여 ribbon 형태로 제조되었던 초기의 비정질 제조와는 달리 최근에는 bulk

의 비정질을 제조할 수 있는 다양한 방법이 개발되었으며²⁾ Zr계 일부 합금의 경우 상용화 단계에까지 이르게 되었다.

비정질합금은 플라스틱에 비해 고온에서 안정적이며 유리에 비해 취성이 작으므로 내열성과 고강도를 요구하는 구조재료로서의 신뢰성이 유리나 플라스틱에 비해 우수하다. 그러나 비정질 금속의 가장 큰 단점이라 할 수 있는 낮은 연성은 아직까지 해결해야 할 과제로 남아있다. 최근에는 비정질 금속의 취성 특성을 개선하기 위하여 나노 크기의 결정 또는 조대한 결정상을 생성시키거나 복합재료 제조를 통한 연구가 진행 중이다.³⁻⁷⁾ 비정질합금을 응용할 수 있는 분야로는 휴대폰 케이스 등의 전자기기의 외장재, 의료용 장비 및 생체재료, 보석, 우주 개발 장비, 스포츠 용품 등이 있다. 이러한 응용은 비정질합금이 나타내는 내부식성, 내마모성, 광택, 탄성, 고강도의 특성을 응용한 것이다. 비정질합금을 이용하여 상용화 단계에 있는 스포츠 용품으로는 골프채 헤드가 대표적이며 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 합금 (Vit. 1)으로 제조되었다. Vit. 1 합금은 강도가 높고 밀도에 비하여 탄성이

E-Mail : sihong@cnu.ac.kr

우수하며, 비정질 형성능이 크고 bulk로 제조하기 용이하다. 또한 다른 합금에 비해 열적 안정성이 우수하다.⁸⁾ Vit. I 합금은 우수한 비정질 형성능으로 제품 제조에 용이 하므로 많은 연구가 진행되어 왔으며, 특히 비정질합금의 결정화에 따른 상변화, 상온과 고온에서의 기계적 거동 그리고 열처리에 의한 기계적 성질의 변화 등에 대한 연구가 진행되었다.⁹⁻¹⁶⁾

본 연구에서는 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 비정질합금으로 골프채 헤드를 시편으로 사용하여, 비정질합금과 열처리에 의하여 결정화되지 않고 냉각과정에서 일부 결정화된 합금의 기계적 거동 및 미세구조를 비교 분석하였다. 골프채의 두께 및 부위에 따른 미세구조를 관찰하였으며, 상온과 300°C에서의 압축거동과 파괴 특성에 대한 비교평가를 수행하였다.

2. 실험 방법

$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 비정질합금으로 제조된 골프채 헤드의 부위 및 위치에 따라 시편을 채취하여 SIEMENS D5000 XRD장비를 이용하여 결정과 비정질에 대한 분석을 하였으며 분석 결과로부터 시편으로 사용할 영역을 선택하였다. 분석된 비정질과 결정 각각의 영역에 대하여 SHIMADZU DSC-50 DSC를 이용하여 승온속도 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min로 승온시키면서 유리천이온도(T_g)와 제 1 결정화온도(T_{x1}), 제 2 결정화온도(T_{x2})를 측정하였으며 비정질과 결정의 DSC 곡선을 비교 분석하였다. 비정질과 결정화된 영역의 미세구조와 결정화에 의한 상분리를 관찰하기 위하여 TEM 분석을 하였다. Methanol 90%, perchloric acid 10%의 전해액으로 jet polishing 하였으며 JEOL-2010 TEM으로 미세구조를 관찰하였다.

XRD, DSC, TEM 분석으로 확인된 비정질 영역과 결정화된 영역 각각에 대하여 wire cutting법을 통하여 aspect ratio가 1.2-1.5인 원통형의 압축시편을 제작하였다. 제작된 압축시편의 양끝은 연마지로 평행하게 연마하였으며 옆면은 전해연마를 통하여 표면을 매끄럽게 하였다. 상온과 고온 압축시험은 MTS 810 Material Test System을 사용하여 변형률 속도 $1.3 \times 10^{-4}/\text{s}$ 의 준정적인 조건으로 비정질과 결정화된 시편 각각에 대하여 시험하였다. 시편과 접촉하는 grip의 끝 부분은 초경합금으로 제작하여 시편 외적인 변형에 대한 영향을 줄이고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 및 상분석

Fig. 1에 표시된 골프채 각각의 부위에 대한 XRD 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. a 부위의 XRD 결과에

서 약한 peak가 관찰되었으나 전체적으로는 약 38°를 전후로 비정질에서 관찰되는 넓은 peak가 나타났다. b, c, d, e의 부위에서는 점차적으로 결정 peak의 강도가 커졌으며 좁은 peak가 관찰되었다. a 부위는 골프채 헤드에서 가장 얇은 두께를 가지며 b, c, d, e의 순서로 점점 더 두꺼워지고 있으며 a 부위 보다 두꺼운 부위에서는 완전한 비정질이 형성되지 않음을 관찰할 수 있었다. 또한 XRD peak의 시편채취 부위가 두꺼워질수록 XRD peak의 강도가 커지면서 폭이 점점 좁아지는 것으로 보아 결정화의 정도 및 부피분율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

결정 peak로는 Zr_2Cu , Cu_2Ni , $ZrBe_2$, $MgZn_2$ type Laves phase $ZrTiNi$ 가 확인되었으며, 이러한 결과는 비정질의 어닐링처리에 의하여 나타나는 결정화 단계의 상생성에 관한 연구결과들과 대부분 일치한다.^{9,11,12,17,18)} 이러한

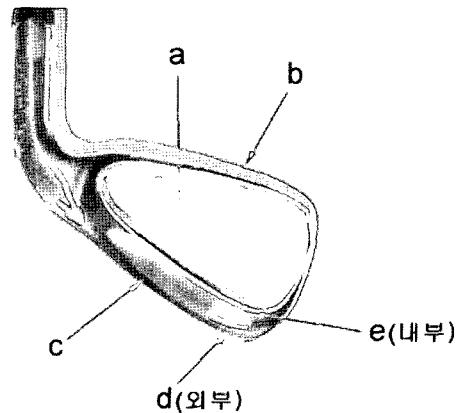


Fig. 1. Commercial amorphous golf club head made of Zr-Ti-Cu-Ni-Be.

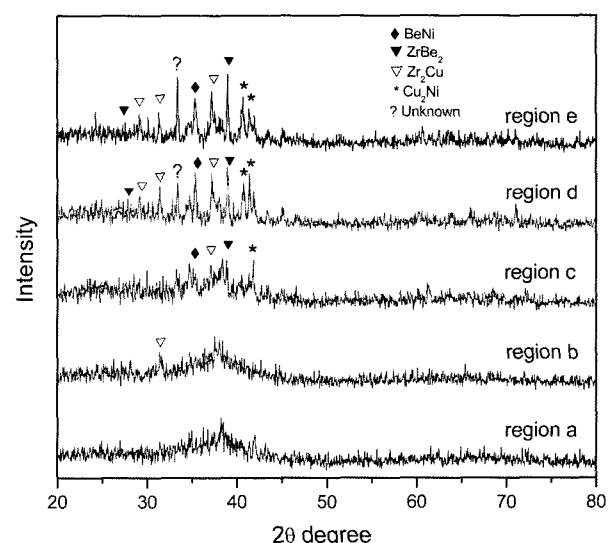


Fig. 2. XRD patterns of the specimens corresponding to the regions indicated in Fig. 1.

한 상들은 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 합금의 결정화 온도인 420°C 이상의 온도에서 생성되는 것으로 골프채 헤드 제조 시, 골프채 헤드의 중앙부위를 제외하고는 냉각속도가 완전한 비정질 형성에 필요한 임계냉각속도보다 느려 결정이 생성된 것으로 보인다. 그러나 본 연구에 사용되어진 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 비정질 시편의 결정화는 어닐링 처리를 통하여 생성되어지지 않았으며 냉각 과정에서 발생된 상이므로 어닐링에 의하여 결정화된 경우에 관찰되는 상과는 다소 다른 결정상도 확인할 수 있었다.

비정질과 결정화된 시편의 DSC 분석을 통하여 유리천이 온도 및 결정화 온도를 확인할 수 있었다. 비정질 시편의 DSC 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 승온 속도가 5°C/min 조건 일 때 각각 400°C, 430°C, 470°C에서 DSC 곡선의 발열 개시가 관찰되었으며 승온 속도가 10°C/min 일 때 410°C, 440°C, 480°C에서 발열 개시가 관찰 되었다. 20°C/min 승온에서는 350°C 부근에서 흡열 개시가 관찰되었으며 420°C, 450°C, 490°C 부근에서 발열 개시가 관찰되었다. 승온 속도가 증가함에 따라 peak의 위치는 점점 고온으로 증가함을 알 수 있다. 흡열 곡선은 유리천이를 발열 곡선은 결정화 현상을 나타낸다. 따라서 각각의 발열 곡선의 위치에 해당하는 온도에서 결정이 형성되었음을 나타내고 있다. 부분 결정화된 시편의 DSC 분석 결과(Fig. 4), 승온 속도가 20°C/min 조건일 때 470°C 부근에서 1개의 발열 현상만이 관찰되었다. 유리천이 및 여러 개의 결정화 현상이 나타나지 않고 나타난 발열 곡선의 크기 또한 크지 않은 것은 이미 결정화가 되었기 때문이다. 비정질 시편의 DSC 분석(승온속도 : 20°C/min)을 통하여 측정 되어진 T_g 온도와 T_x 온도는 350°C와 420°C로 $\Delta T = T_x - T_g$ 는 70°C로 비교적 큰 과냉각액체 영역을 나타내었다. ΔT 는 비정질 형성능의 정도를 나타내는 수치로서 ΔT 값이 클

수록 비정질 형성능이 우수하다고 알려져 있다. 따라서 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 비정질 합금은 다른 비정질 합금보다 우수한 비정질 형성능을 나타낼 수 있다.

비정질과 결정화된 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 합금의 미세조직을 TEM으로 관찰하였다. Fig. 5는 비정질과 결정

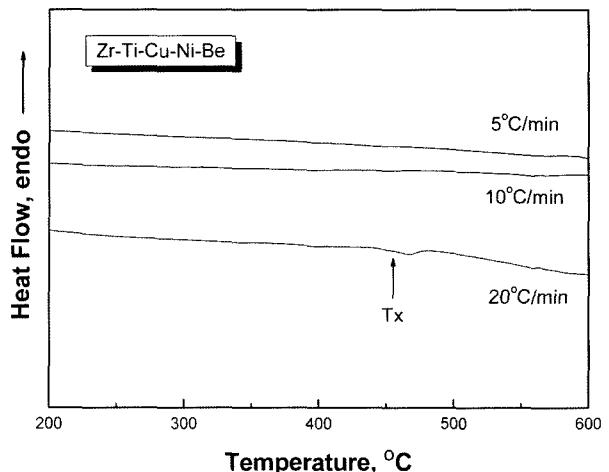


Fig. 4. DSC traces of the Zr_{22.5}Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} crystallized amorphous alloy extracted from the thick region of commercial golf club head.

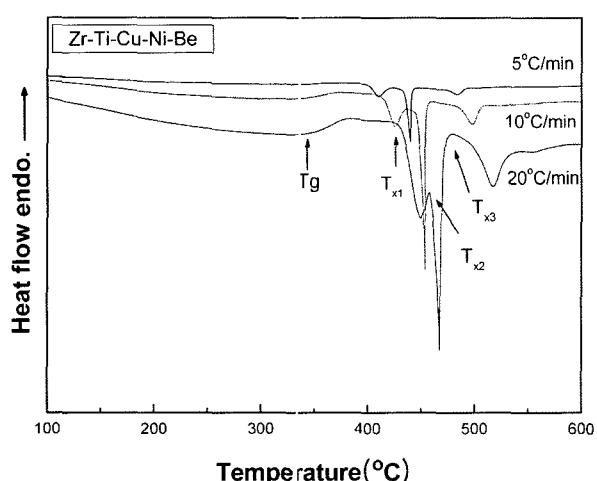


Fig. 3. DSC traces of the Zr_{22.5}Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk amorphous alloy extracted from the thin region of commercial golf club head.

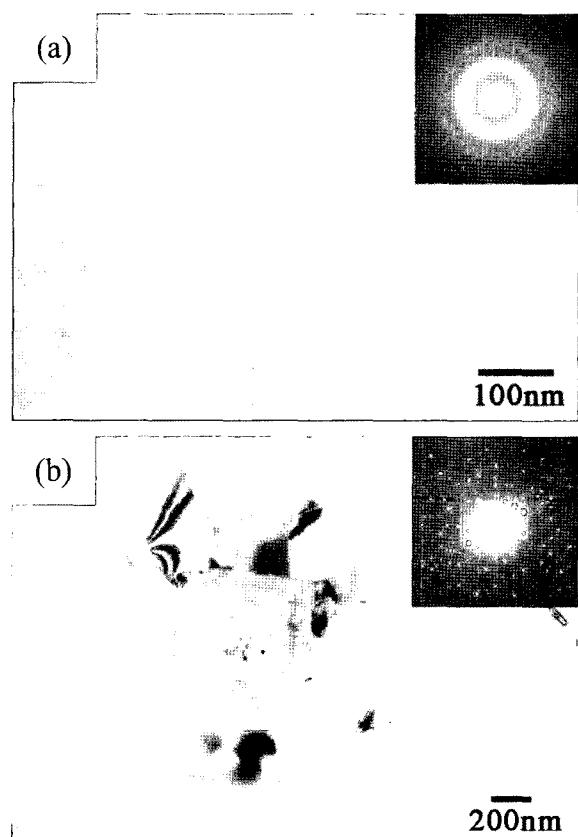


Fig. 5. TEM bright field images and SAED patterns of the (a) amorphous and (b) crystallized amorphous alloy.

화된 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 합금의 TEM 사진을 보여주고 있는데, Fig. 5(a) 사진은 bright field image로서 골프채의 a, b 부위에 해당되며, 상분리가 관찰되지 않았고 동일한 영역에서의 SAED pattern 역시 비정질에서 나타나는 원형의 연속적인 띠 형태를 나타내고 있다. 따라서 결정화에 의한 상분리가 무시할 수 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 5(b)는 결정화된 영역의 TEM 사진으로 골프채의 c, d, e 부위에 해당되며, 사각형 모양의 형태로서 약 $1.5 \mu\text{m}$ 크기인 상을 관찰할 수 있었고, 사각형 모양의 석출상에 대한 SAED pattern은 점으로 나타나 완전한 결정이 비정질 기지에 생성되어 있음을 확인할 수 있었다.

3.2 상온 기계적 특성

XRD 및 DSC 분석의 결과에 따라 압축시험에 필요한 시편제작은 비정질 시편을 a영역에서, 그리고 부분 결정화된 시편을 e영역에서 채취하여 압축시험을 수행하였다.

$1.3 \times 10^{-4}/\text{s}$ 의 변형률속도로 상온에서 압축 시험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 결정화된 시편보다 비정질 시편이 더 큰 Yield Stress, Fracture Stress를 나타내고 있는데, 이러한 현상은 결정화된 시편의 경우 미세하게 나노 크기의 상이 분포되어 있지 않고 국부적으로 취성이 큰 결정이 생성되었기 때문이다. 비정질 합금을 열처리하는 경우 열처리 온도와 시간 등 여러 가지 결정화 조건을 고려하여 나노 크기의 결정을 생성시키는 것이 가능하나, 냉각과정에서의 결정화는 냉각속도가 가장 느린 내부에서 핵생성과 성장이 이루어져 고르게 분포된 나노 크기의 석출물을 생성시키지 못하며, 고온에서 결정성장이 일어난다. 일반적으로 나노 크기의 미세한 상들이 비정질 내에 고르게 분포되어 있을 경우 완전비정질 보다

더 큰 강도와 연성을 나타내게 된다.^{1,19-21)} 그러나 본 실험의 경우, 골프채의 두꺼운 부위에서 Fig. 5(b)와 같이 비교적 큰 결정들이 관찰되며, 따라서 강도가 감소한다.

Fig. 6의 응력-변형률곡선에 나타난 바와 같이 비정질 시편은 탄성변형 후 약간의 소성변형을 나타내고 파괴되었다. 이러한 결과는 대부분의 비정질 합금에서 나타나는 현상으로 본 연구에서 사용되어진 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 비정질 합금 역시 높은 강도와 일부 연성을 나타낸 후 파괴 현상을 나타내고 있다. 비정질 시편의 항복강도는 2100 MPa로 측정되었고 최대강도는 2200 MPa로 항복이 발생한 직후 약간의 가공경화가 일어남을 관찰할 수 있었다. 결정화된 시편은 항복강도 1700 MPa, 파괴강도 1700 MPa로 소성변형 및 가공경화가 관찰되지 않았다. 결정화된 시편의 강도가 더 낮으며 소성변형이 적은 것으로 보아 비교적 큰 석출상이 전단변형 띠의 진행에 방해를 주지 못할 뿐만 아니라 취성이 커 더 낮은 강도를 나타낸 것으로 보인다. Fig. 5(b)에 관찰된 결정상은 취성이 커 TEM 시편 제작 중 결정상에 crack이 발생하였다. 완전한 비정질 기지에 결정상이 나노 크기로 석출될 경우 석출상은 전단변형에 방해물로 작용한다고 보고되어진바 있다.¹⁹⁻²¹⁾ 그러나 냉각과정에서 석출된 상은 나노 크기로 고르게 분포되지 않고 brittle한 상이 불균일하게 분포하여 강도의 감소로 이어졌다.

상온에서 비정질 시편의 stress-time 곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 시간과 응력의 그래프로 변환시켰을 경우 소성영역에서 serrated flow가 관찰되었는데, 이러한 현상은 일반적인 비정질의 압축이나 굽힘 시험 시 나타나는 현상으로서 최초의 crack이 생성되면서 항복현상을 보이고 난 후 추가적인 crack들이 생성되면서 응력이 감소하는 과정으로 설명될 수 있다. 즉 최초 crack이 생성되면서 응력이 감소되며 변형이 진행되는 동안 응력은 다시 증가한다. 이후 추가적인 crack이 다시 생성되면서 응력은 다시 감소하게 되며 짧은 시간 동안의 반복된 crack의 생성과 가공경화에 의하여 응력의 증감이 발생한다. 파괴후 표면을 관찰해본 결과 표면에 많은 수의 crack이 관찰되었는데 이러한 crack들은 여러 개의 shear band에 형성되어 serrated flow를 유발하였다. 결정화된 합금의 경우에는 serrated flow가 관찰되지 않았다. 결정화된 합금은 급격한 파괴가 진행되었는데, 이러한 현상은 비정질에 지배되어 파괴가 진행되지 않고 결정화된 영역의 영향이 더 크기 때문에 crack이 형성되면 성장이 급격하게 일어나 파괴되었기 때문이다.

Fig. 8은 상온에서 압축 시험한 비정질 시편의 파단각도와 표면의 crack 그리고 파단면에 대한 SEM 사진이다. Fig. 8(a) 사진에서 파단각도는 비정질의 압축시험에서 관찰할 수 있는 약 40° 의 파단각도를 보여주고 있는데, 이미 연구되어진 비정질의 압축파괴 각도와 유사함을

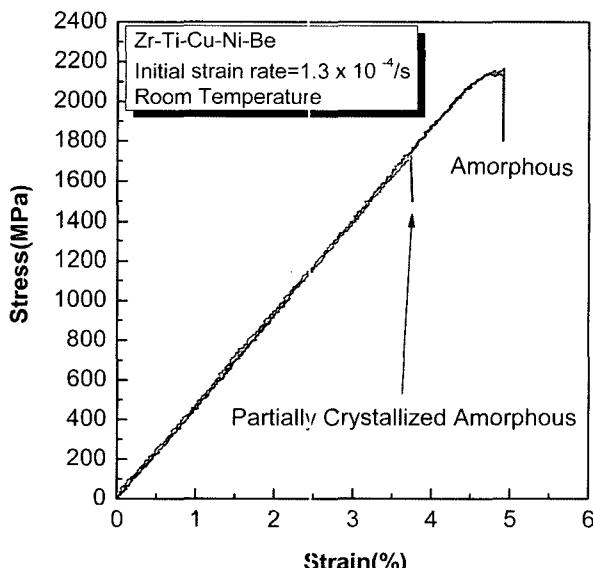


Fig. 6. Stress-strain curves of the amorphous and partially crystallized amorphous alloys at room temperature.

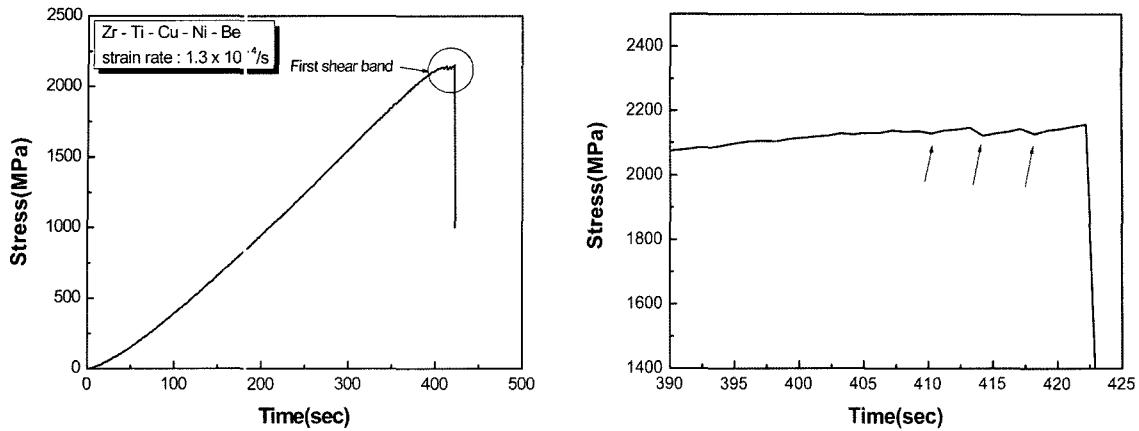


Fig. 7. Stress-time curves of $\text{Zr}_{22.5}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ and serrated flow.

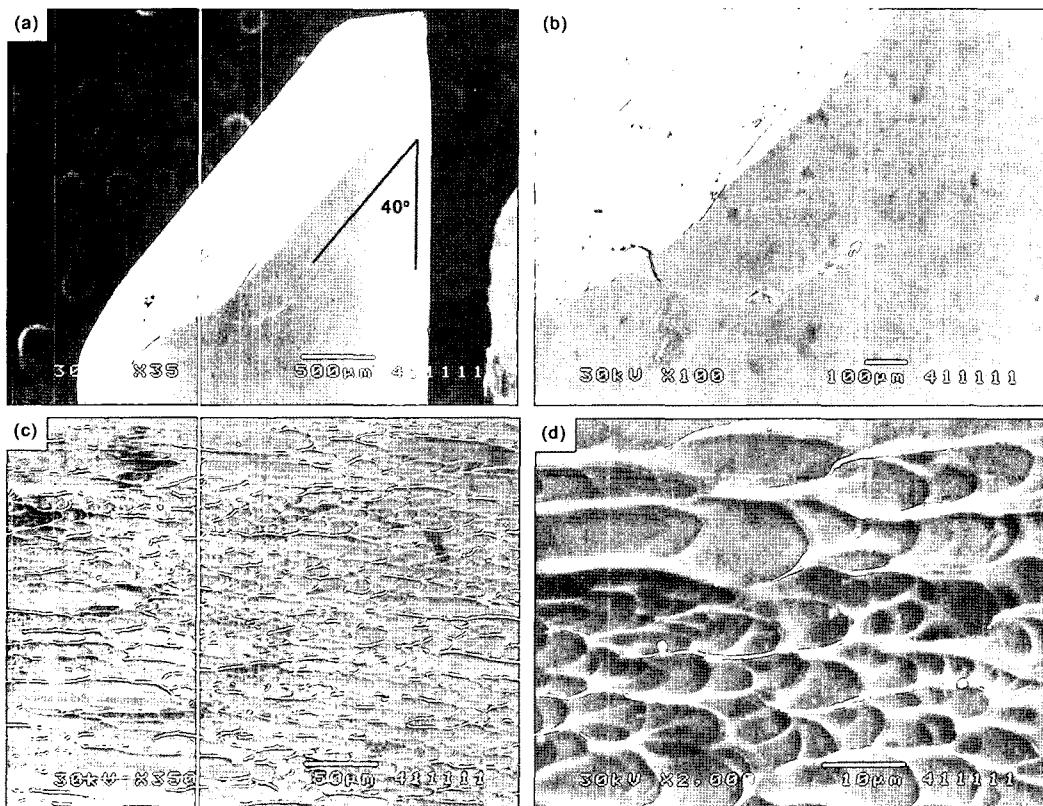


Fig. 8. SEM micrographs revealing the compressive fracture feature of $\text{Zr}_{22.5}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ amorphous specimens (from region "a" in Fig. 1) at room temperature. (a) and (b) are shows fracture angle and surface cracks, (c) and (d) are micrographs of fracture planes.

알 수 있다. Fig. 8(b) 사진은 파면 근처의 microcrack을 보여주고 있는데 사진으로부터 비정질의 압축파괴 시 하나의 전단변형 띠를 생성하면서 파괴가 일어나는 것이 아니라 여러 개의 전단띠 및 전단띠를 따른 crack이 생성됨을 알 수 있다. 응력-변형률 곡선의 소성변형 구역에서 관찰되었던 serrated flow는 사진에서 확인할 수 있는 바와 같이 여러 개의 crack이 생성되면서 응력의 증

감으로 나타난 것이다. 즉 여러 개의 crack이 동시에 생성되지 않고 미소한 차이를 두고 생성되며, crack의 급격한 전파 및 성장이 일어나지 않아 응력의 감소와 증가 현상이 나타나게 된다.

Fig. 8(c) 및 8(d)에 나타난 바와 같이 파단면은 전체적으로 비정질에서 관찰되는 vein pattern을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 파면의 형태로부터 모든 영역이 비

정질을 형성하고 있고 전단방향으로 vein pattern이 균일하게 방향성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 고배율 사진 Fig. 8(d)에서는 파단 시 고에너지에 의한 용융현상으로 나타난 melting droplet을 확인할 수 있는데, 비정질의 파괴 시 파단면에서는 고열에 의하여 vein pattern과 melting droplet이 발생되며 이러한 현상은 결정금속에서의 slip계에 의한 변형과 다른 비정질의 고유한 구조상의 특징과 관련됨을 알 수 있다.

Fig. 9는 상온에서 결정화된 시편의 압축시험 파괴 조직사진으로서 비정질과는 다른 거동을 보이고 있다. Fig. 9(a) 사진의 파단각도는 비정질의 파단각도인 40° 보다 다소 큰 값을 나타내고 있는데 비정질과 결정이 혼합된

구조로 인하여 완전한 비정질 파괴의 파단각도 보다 더 큰 값을 나타내고 있다. Fig. 9(b) 사진에서는 비정질에서 관찰되지 않았던 파단면 안쪽의 crack을 관찰할 수 있으며, 이는 결정화된 시편이 매우 brittle함을 나타낸다. 내부 crack은 비정질에서는 관찰되지 않았으며 크기 또한 비정질의 어느 부분에서도 관찰되지 않은 큰 크기이다. 따라서 나노 크기의 결정화가 아닌 국부적인 결정화가 발생하였을 경우 비정질의 기계적 성질은 크게 저하되며 파괴 거동 역시 완전한 비정질의 파괴 거동을 나타내지 않고 결정질 취성재료의 파괴거동과 혼합되어 나타남을 알 수 있다. Fig. 9(c) 사진은 표면의 crack을 나타낸 것으로 직접적으로 파괴에 영향을 주지 않는 미세한 crack

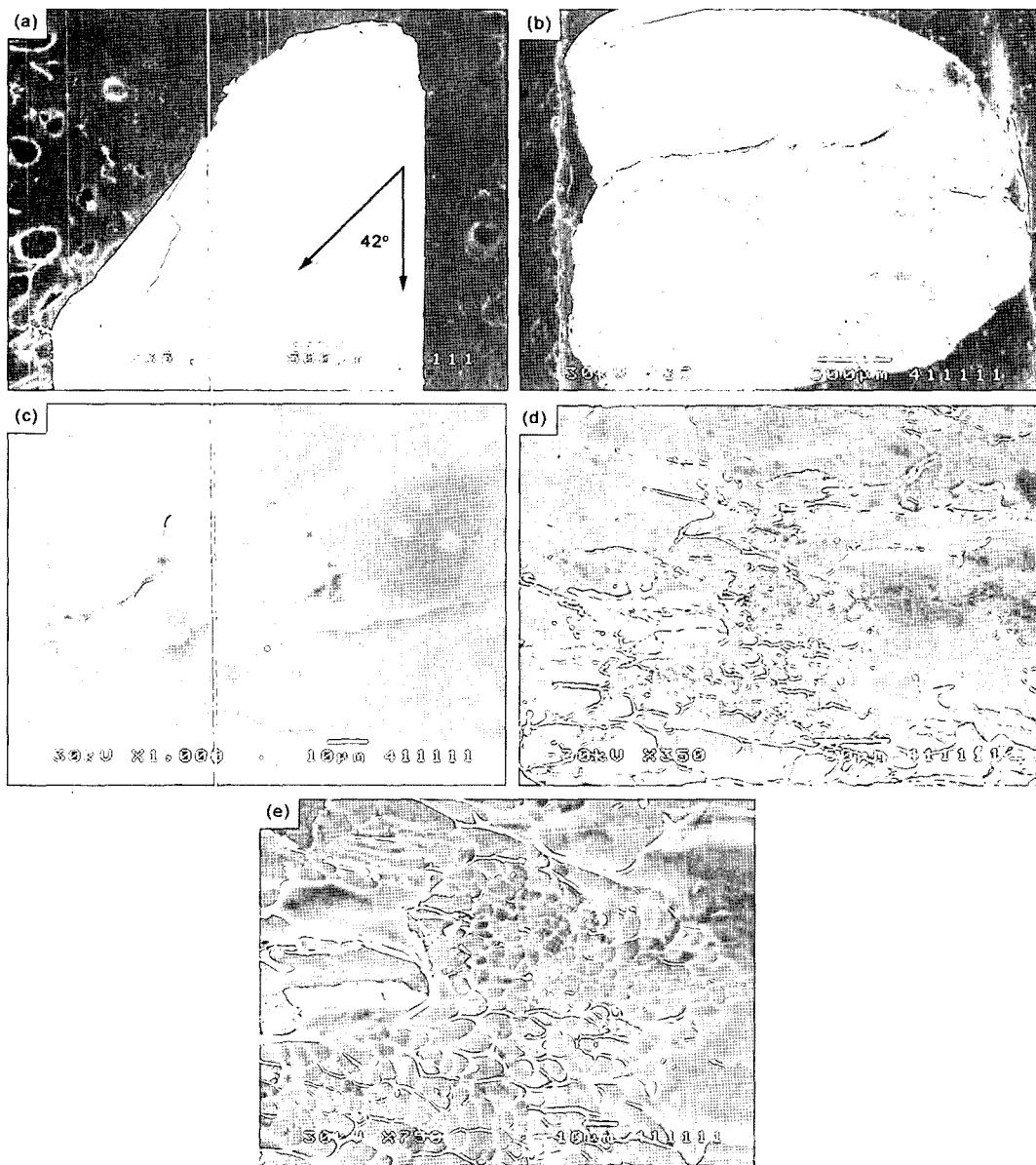


Fig. 9. SEM micrographs of $Zr_{22.5}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ partially crystallized amorphous alloys (from region "e" in Fig. 1) under compressive loading at room temperature. (a) fracture angle, (b) crack of fracture plane, (c) surface cracks, (d), (e) fracture planes.

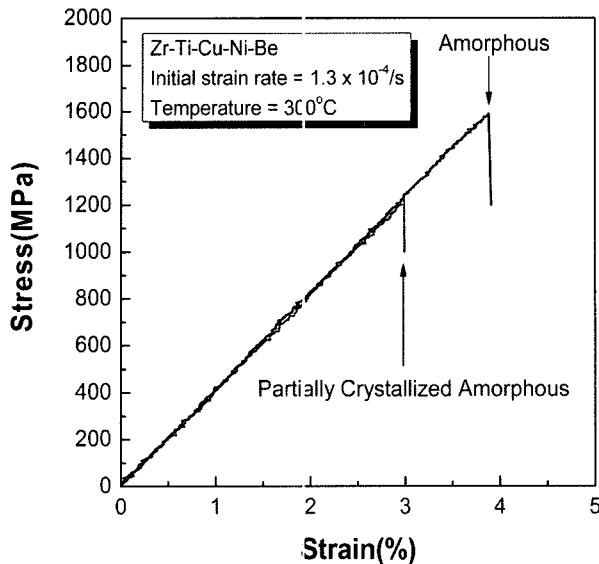


Fig. 10. Stress-strain curves of $Zr_{22.5}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ amorphous and partially crystallized alloys at 300°C.

들이 좁은 영역 안에서 높은 밀도로 존재하고 있다. 비정질에서 나타났던 crack들이 주요한 몇 개로 제한되는 것에 비해 결정화된 합금에서의 crack은 매우 빈도가 높다. 따라서 결정화된 합금은 동시에 많은 수의 crack들이 일정한 방향성 없이 국부적으로 생성되면서 주 crack이 순간적으로 전파하여 파괴가 일어남을 알 수 있다.

Fig. 9(d) 사진은 압축파고 시편의 파단면으로 비정질과는 다르게 vein pattern을 나타내는 부분과 나타나지 않는 부분이 혼합된 형태로 관찰되고 있다. 결정질 영역은 특정면을 따라 매끄러운 파단면을 나타내고 있음을 관찰할 수 있다. 즉 파면은 비정질인 부분과 결정질인 부분이 혼합되어 있음을 알 수 있다. 혼합의 정도는 비정질인 부분 보다 결정질인 부분이 더 많은 영역을 차지하고 있으며 각각의 부분이 완전히 분리되어 나타남을 알 수 있다. 파괴면에서 관찰할 수 있는 또 하나의 특징은 비정질인 영역은 결정질 영역으로 둘러싸여 고립되어 있으며 결정질인 영역은 연속적으로 이어져 있음을 알 수 있다. 즉 파괴의 진행은 결정질 영역을 따라 진행되면서 비정질 부분의 영향을 받았음을 관찰 할 수 있다. 따라서 파괴각도가 비정질 보다 더 크게 나타났으며 crack의 수도 더 많이 관찰되었다.

3.3 고온 기계적 특성

300°C에서의 압축시험 결과를 Fig. 10의 응력-변형률 곡선으로 나타내었다. 300°C는 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 비정질 합금의 유리천이 온도보다 약 50°C 낮은 온도로 상온압축시험보다 강도는 더 낮게 나타났지만 소성변형은 관찰되지 않았다. 상온에서와 마찬가지로 비정질 시편이 결정화된 시편보다 더 높은 강도를 나타내었는데, 300°C에서

는 비정질의 점성유동이 시편의 변형에 큰 영향을 주지 않았음을 확인할 수 있었다. 비정질 시편의 경우 파괴강도는 1600 MPa로 나타났으며 결정화된 시편의 경우는 1200 MPa로 나타나 상온 압축 시험 시와 비슷한 경향을 보였다. 파괴의 시점에 있어 비정질 시편과 결정화된 시편은 상온에서의 경우보다 더 일찍 파괴가 발생하였음을 관찰할 수 있다. 온도와 압력의 영향에 의하여 약간의 결정 생성으로 파괴 시점에 변화가 발생하였으며 그 영향의 정도는 결정화된 시편 보다 비정질 시편이 더 크게 나타났다. 비정질 시편의 고온 압축시험시의 결정화는 파단면의 SEM 사진으로부터 확인할 수 있다.

Fig. 11은 300°C에 파괴된 압축시편의 SEM 사진으로 전체적으로 vein pattern이 상온에서 보다 감소한 형태를 나타내고 있다. 상온에서 vein pattern만을 나타내었던 비정질 시편은 Fig. 11(a), Fig. 11(b) 사진에 나타난 것처럼 부분적으로 결정질 pattern이 나타났으며 결정화된 시편의 경우에도 Fig. 11(c), Fig. 11(d) 사진에서 관찰되는 바와 같이 많은 양의 결정화된 구역이 관찰되었다.

결정화온도 보다 낮은 온도에서 결정이 생성된 것은 압력의 영향이 있기 때문이며 압력의 효과는 결정화가 되어 있는 상태보다 비정질인 상태가 더 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. 변형거동에 있어서 결정화의 정도는 항복응력 및 최대응력에 영향을 주고 있는데, 결정화의 정도가 클수록 더 낮은 항복응력과 최대응력 및 파괴응력 값을 보이며 소성변형의 정도는 더 줄어든다. 또한 결정화의 정도가 클수록 더 큰 취성을 보이며 파괴됨을 알 수 있다.

4. 결 론

Zr-Ti-Cu-Ni-Be 합금으로 제조된 골프채 헤드의 비정질 부위와 결정화된 부위의 기계적 거동 및 파괴조직에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Zr-Ti-Cu-Ni-Be 비정질 합금의 비정질영역과 결정화된 영역을 XRD, DSC와 TEM 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 비정질 영역의 XRD pattern에서는 결정 peak가 미소하게 나타났으나 전체적으로 broad한 peak을 보여 비정질임을 확인할 수 있었으며, 비정질의 DSC curve에서는 T_g , T_{x1} , T_{x2} , T_{x3} peak가 관찰되었고 결정화된 부분의 DSC curve에서는 비정질의 T_g , T_x 와 각각 일치하는 온도에서 endothermic peak와 exothermic peak가 나타나지 않거나 극히 작아 이미 결정화가 일어났음을 확인할 수 있었다. 또한 TEM 분석을 통하여 비정질과 결정화된 합금의 미세구조의 차이를 확인하였으며, 결정화된 합금의 경우 25-50 nm의 결정이 관찰되었다.

2. 상온에서 최대 응력은 비정질 시편이 2200 MPa, 결정화된 시편이 1700 MPa로 측정되었으며, 비정질 시편

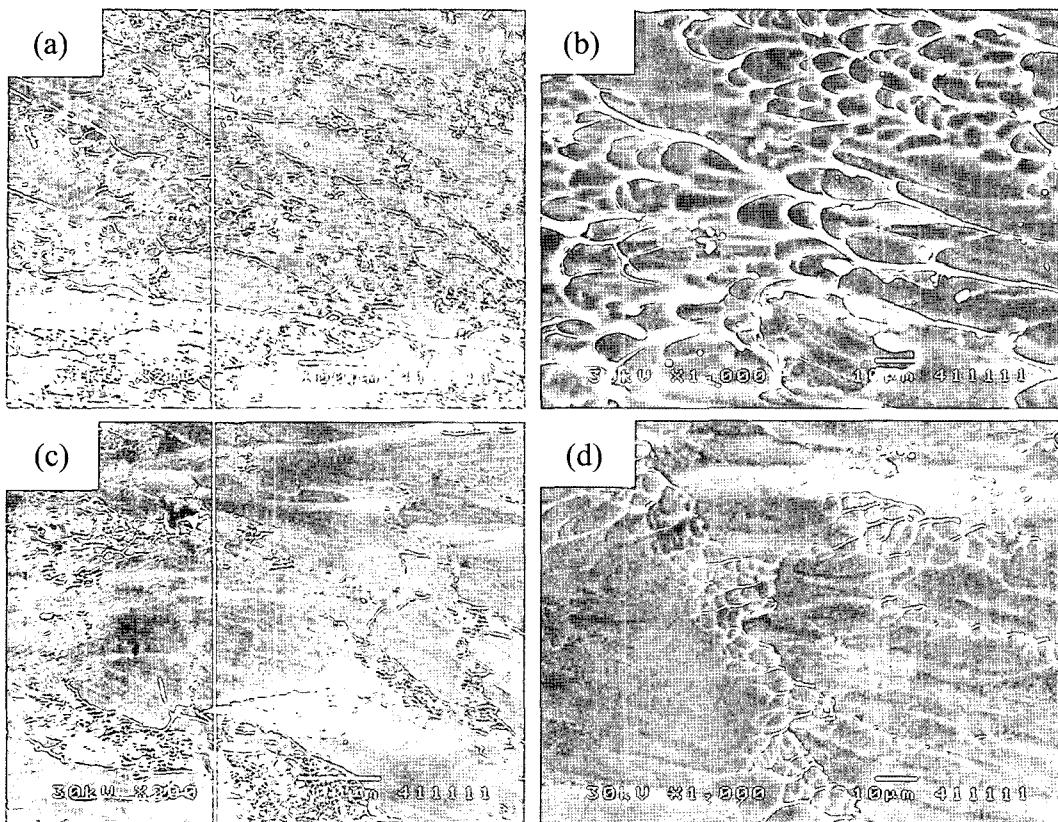


Fig. 11. SEM micrographs of $Zr_{22.5}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ amorphous (a), (b) and partially crystallized amorphous (c), (d) specimens at 300°C under compressive loading.

의 경우 항복 직후 crack 생성에 의한 serrated flow가 관찰되었고 결정화된 시편의 경우 serrated flow 없이 비정질보다 많은 crack이 생성되면서 급격히 파괴되었다. 300°C에서는 상온에서 보다 낮은 응력에서 serrated flow나 점성유동의 영향이 없이 취성파괴가 일어났다. 이는 300°C에서 실험중에 결정화가 일어나 취화되기 때문이다.

3. 비정질과 부분 결정화된 시편을 상온, 고온에서 압축한 각각의 파단면의 SEM 관찰에서 비정질은 상온에서 대부분을 차지하였던 vein pattern이 고온에서는 결정화에 의하여 감소하였다.

참 고 문 헌

1. A. Inoue, *Acta Mater.*, **48**, 279 (2000).
2. A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, **A226-228**, 357 (1997).
3. R. D. Conner, R. B. Dandliker and W. L. Johnson, *Acta Mater.*, **46**, 6089 (1998).
4. A. Inoue, H. M. Kimura and Tao Zhang, *Mater. Sci. Eng.*, **294-296**, 727 (2000).
5. A. Inoue, *Intermetallics*, **8**, 455 (2000).
6. J. Eckert, U. Kuhn, N. Mattern, G. He and A. Gebert, *Intermetallics*, **10**, 1183 (2002).
7. B. Clausen, S. -Y. Lee, E. Ustundag, C. C. Aydiner, R. D. Conner and M. A. M. Bourke, *Scripta Mater.*, **49**, 123 (2003).
8. M. Telford, *Materialstoday March*, **36** (2004).
9. J. Schroers and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2343 (2000).
10. Jorg F. Loffler and W. L. Johnson, *Scripta Mater.*, **44**, 1251 (2001).
11. Wei Hua Wang, E. Wu, R. J. Wang, S. J. Kennedy and A. J. Studer, *Phys. Rev.*, **B 66**, 104205 (2002).
12. M. X. Pan, Y. S. Yao, D. Q. Zhao, Y. X. Zhuang and W. H. Wang, *Phys. Lett.*, **A 303**, 229 (2002).
13. H. J. Jin, X. J. Gu, F. Zhou and K. Lu, *Scripta Mater.*, **47**, 787 (2002).
14. J. M. Pelletier and B. Van de Moorele, *J. Non-Cryst. Solids*, **325**, 133 (2003).
15. J. Lu, G. Ravichandran and W. L. Johnson, *Acta Mater.*, **51**, 3429 (2003).
16. K. S. Lee, T. K. Ha, S. H. Ahn and Y. W. Chang, *J. Non-Cryst. Solids*, **317**, 193 (2003).
17. J. Schroers, R. Busch, A. Masuhr and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2806 (1999).
18. J. Z. Jiang, T. J. Zhou and H. Rasmussen, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3553 (2000).
19. C. Fan and A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 46 (2000).
20. A. Inoue, H. M. Kimura and T. Zhang, *Mater. Sci. Eng.*, **294-296**, 727 (2000).
21. A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, **A304-306**, 1 (2001).