

질화규소의 사출성형. 1. Polypropylene 및 Poly(vinyl butyral)/ Poly(butyl methacrylate) 결합제 시스템의 특성

진 인 주 · 인 용 성
인하대학교 공과대학 고분자공학과
(1990년 7월 30일 접수)

Injection Molding of Silicon Nitride Powders

1. Characteristics of Polypropylene and Poly(vinyl butyral)/ Poly(butyl methacrylate) Binder Systems

In-Joo Chin and Yong Seong In

Dept. of Polymer Science & Technology, Inha University, Inchon 402-751, Korea

(Received July 30, 1990)

요 약 : 질화규소 분말의 사출성형에 필수적인 고분자 결합제 시스템을 연구하였다. 평균 입자 크기가 $0.5 \mu\text{m}$ 인 질화규소의 사출성형을 위하여, polypropylene과 poly(vinyl butyral)/poly(butyl methacrylate)의 두 종류의 고분자에 wax, stearic acid 등을 첨가하여 결합제 시스템을 만들었다. 부피 분율로 0.5, 0.55 및 0.6의 질화규소 분말을 두 종류의 결합제 시스템과 Brabender 혼합기 내에서 혼합한 뒤 펠렛화하였다. 혼합물의 유동학적 성질을 capillary rheometer로 측정하였고, 사출성형기에 부착된 spiral flow mold를 이용하여 성형성을 측정하였다. Capillary rheometer 측정 결과 전 단속도가 1500 s^{-1} 일 때 혼합물의 점보기 점도는 $80\sim700 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 정도였다. Spiral flow length는 사출성형 조건에 따라 차이는 있지만, $10\sim15 \text{ cm}$ 정도로 나타났다.

Abstract : Mixing characteristics and rheological properties of two polymer binder systems for the injection molding of silicon nitride powders were investigated. Based on the thermal analyses and the flow behavior of the melt, polypropylene and poly(vinyl butyral)/poly(butyl methacrylate) were used as two binders. The binder system was then prepared by mixing polymeric binder with additives such as stearic acid and paraffin wax. Each binder system was mixed with submicron silicon nitride powders in a twin-screw Brabender mixer. Mixtures of silicon nitride and polymer binder systems, containing ceramic powders of 50%, 55% and 60% by volume, were pelletized. Their rheological properties were determined by using a capillary rheometer and the injection molding characteristics was determined by a spiral flow mold attached to the injection molding machine. Apparent melt viscosities of the mixtures were $80\sim700 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ at a shear rate of 1500 s^{-1} , depending on the ceramics content. Spiral flow lengths for the mixtures were $10\sim15 \text{ cm}$, which suggests the above-mentioned mixtures could be injection-molded using the appropriate apparatus.

서 론

열가소성 고분자의 중요한 성형 방법인 사출성형의 개념을 이용하여 세라믹스 분말을 성형하는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1~3} 공업적으로 1937년에 처음시도된⁴ 세라믹스 사출성형(ceramics injection molding)은 플라스틱 사출성형에서 보듯이 복잡한 모양을 가진 성형품의 대량 생산에 적합한 공정이다. 1960년대 후반에 이르러 세라믹스 개스 터빈 엔진이 개발되고, 질화규소 및 탄화규소등의 고강도 세라믹스가 개발됨에 따라, 세라믹스 사출성형 연구가 활기를 띠게 되었다.^{5~8}

세라믹스 분말을 사출성형하기 위해서는, 몇가지 과정을 거쳐야 한다. 우선, 성형하고자 하는 세라믹스 분말을 고분자등의 유기 물질로 이루어진 결합제 시스템(binder system)과 혼합, 펠렛화하여, 균일한 조성을 가진 세라믹스-결합제시스템 혼합물을 만든다. 이를 사출기에서 원하는 모양으로 성형하여 그린(green)성형품을 얻은 뒤, 더 이상 필요 없게 된 유기 물질 결합제 시스템 성분들을 제거(dewaxing or debinding, 탈지)하고, 소결(sintering)과정을 거쳐 최종성형품을 얻게 된다. 여기서 세라믹스 사출성형 가능 여부는 결합제 시스템의 특성에 따라 크게 영향을 받으므로, 각 세라믹스에 알맞는 결합제 시스템의 선정이 매우 중요하다. 일반적으로 결합제 시스템은 주결합제, 부결합제, 가소제 및 공정조제(processing aids)등의 네가지로 구성된다.⁶ 주결합제로는 각종 고분자 물질이 사용되는데, 혼합물의 유동성을 부여하고, 그린 성형품의 물성을 결정하게 된다. 특히 혼합 및 성형시 열안정성을 가져야 하고, 탈지후 잔류량이 적어야 하며, 세라믹스와의 젖음성이 좋아야 한다. 부결합제는 가열 탈지시, 주결합제의 제거가 용이하도록 도와 주는 물질로써, 대개 와스, 오일, 지방산등이 사용된다. 가소제는 혼합물의 유동성을 증가시켜 주며, 성형조제는 세라믹스의 분산을 도와 주고, 성형품의 이형성을 향상시키는 등의 역할을 한다.

근래 세라믹스 사출성형 연구가 활발히 진행되고

있음에도 불구하고, 결합제시스템을 선정하는 이론적 기준은 아직 미흡한 실정이다.^{6,8} 본 논문에서는 질화규소 분말을 사출성형 하기 위한 기초 연구로써, polypropylene-stearic acid-paraffin wax 및 poly(vinyl butyral)/poly(butyl methacrylate)-stearic acid-paraffin wax의 두가지 고분자 결합제 시스템에 대하여 사출성형의 기본이 되는 혼합물의 유동 특성을 조사하였다.

실 험

시 약

질화규소 분말은 독일의 Herman C. Starck Berlin사의 사출성형용 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ special grade를 사용하였다. 입자 크기 분포는 Fig. 1에 나타난 바와 같으며, 평균 입자 크기는 $0.5\mu\text{m}$ 이었다. Table 1에 주요 물성을 나타냈다.

결합제인 polypropylene(PP)은 대한 유화 공업의 사출용 grade 1088(비중 : 0.90, melt index : 10g/10min), poly(vinyl butyral) (PVB)은 일본 전기화학의 세라믹스 사출성형용 grade 3000K(비중 : 1.083), poly(butyl methacrylate) (PBMA)는 Aldrich사(비중 : 1.070)의 제품, ethylene-co-vinyl acetate(EVA, vinyl acetate 함량=15%)는 한양화학의 grade 1315(비중 : 0.935), atactic PP(APP)는 호남 석유 화학 제품을, poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 럭키의 grade 724(비중 : 0.915)를 각각 사용하였다. Stearic acid는 국도 화학(비중 : 0.

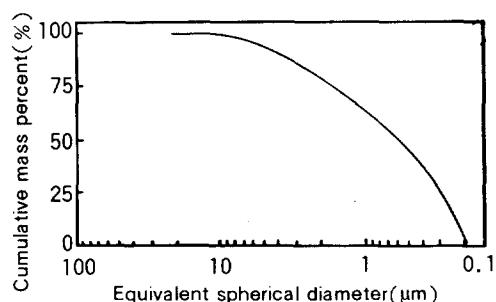


Fig. 1. Particle size distribution of silicon nitride powders(powders were dispersed in distilled water).

Table 1. Properties of α -Si₃N₄ Powders

Properties	Specification
BET Specific Surface Area	13~16m ² /g
Apparent Density	0.3~0.5g/cm ³
Green Density	1.7~1.9g/cm ³

839, 융점 : 69.6°C), 가소제인 dioctylphthalate (DOP)는 송원산업, paraffin wax는 일본 중경 유지의 Celnar NE-119 및 일본 정남(융점 : 61-64°C)의 것을 그대로 사용하였다.

열분석

Du Pont 9900 열분석 시스템을 사용하여 TGA 및 DSC 실험을 하였다. TGA의 경우 시료 10~20mg 정도를 10°C/min의 승온속도로 공기중 및 질소 분위기하에서 측정하였다. DSC의 경우는 20mg정도의 시료를 10°C/min의 승온속도로 실험하였다.

질화규소와 고분자 결합체 시스템의 혼합

질화규소 분말을 각 고분자 결합체 시스템에 대하여 부피 비율로 50, 55, 66%가 되도록 혼합하였다. 먼저 모든 성분을 비이카에 넣고 교반하여 1차 혼합한 후, 이를 Brabender사의 Plasti-corder에 부착된 twin screw type 혼합기에 넣어서 혼련하였다. 혼련 기의 회전수는 60rpm, 혼련 온도는 사용하는 성분에 따라서 달리하였다. 교반시간에 따른 토오크 변화를 측정하여 평형 토오크에 이르는 과정을 관찰하였다. 또한 일단 평형 토오크에 도달한 후, 회전수를 100→80→60→40→20rpm순으로 감소시키면서, 토오크 변화를 측정하였다.

혼합물의 점도 측정

질화규소와 고분자 결합체 시스템의 혼합물을 분쇄한 후 건조시켜, 30g정도를 실린더에 넣어, 4분간 예열한 뒤, 전단속도에 따른 겉보기 점도와 전단응력을 측정하였다. 측정온도는 결합체 시스템의 종류에 따라 달리하였으며, Rosand사의 Precision Capillary Rheometer Model RH7-2C를 이용하였다.

Spiral Flow Length 측정

Spiral flow length는 ASTM D-3123에 규정되어 있는 나선형 모양의 금형을 사출기에 부착하여, 주

어진 성형조건에서 사출성형하여 얻어지는 나선형 사출물의 길이를 말한다. 이를 측정함으로써 고분자 물질의 성형성을 판단할 수 있다. 본 실험에서는 질화규소와 고분자 결합체 시스템의 혼합물을 분쇄한 후 건조시켜, 약 1kg정도의 시료를 hopper에 넣고 일정한 사출압으로 사출하여 나선형 사출물의 길이를 측정하였다. 이때의 금형온도나 실린더온도는 시료의 종류에 따라서 달리하였다. 사출기는 사출 용량이 1oz인 독일 Doctor Boy사의 Boy 15S를 사용하였다.

결과 및 고찰

고분자 결합체 시스템의 혼합 특성

우선, 문헌 조사^{2,5,6,9}를 통하여, 세라믹스 사출성형의 고분자 결합체로 많이 사용되고, 비교적 쉽게 구할 수 있는 열가소성 고분자를 선택하고, 이들의 TGA 및 온도 변화에 따른 용융점도 변화등을 측정하였다. 이를 토대로 PP, PVB/PBMA, EVA/PBMA, atactic PP(APP), EVA/APP 그리고 wax를 결합제로 하고 여기에 stearic acid와 가소제등을 필요에 따라 사용하여 결합체 시스템을 구성하였다.¹⁰ 각각의 결합체 시스템을 질화규소 분말과 혼합하였는데, 질화규소는 부피비로 50, 55, 60%의 세가지로 실험하였다. 이들 결합체 시스템을 질화규소와 혼합하면서, 혼합시간과 이에 따른 토오크의 상관관계를 조사하였다. Fig. 2는 PP결합체 시스템을 50%의 질화규소와 혼합할 때 시간에 따른 토오크의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 시스템의 성형성 및 분말과 결합제간의 젖음성등을 알 수 있다. 즉 시간에 따라서 토오크가 계속 상승하는 경우에는 분말에 의해 결합제의 양이 부족하기 때문이고, 곡선이 심하게 진동하는 경우는 성형성이 좋지 못한 것이다. 대부분의 경우, feeding에 따라 토오크가 급격히 증가하며, 결합제가 녹으면서 분말표면에 젖게 된다. 분말 표면이 젖으면 토오크는 서서히 감소하며, 일단 완전히 젖게 되면 시간에 따라 더 이상 토오크의 변화가 없는 평형에 도달하게 되는데 이때

가 바로 완전히 혼합된 시기이다. Fig. 2에서 질화 규소 분말과 PP 결합제 시스템을 180°C에서, 교반 속도 60rpm으로 혼합하면 약 5분후 평형 토오크에 도달함을 알 수 있다. 또한 이 그림에서 질화 규소 분말이 투입된 직후, 약간의 온도감소가 있음을 볼 수 있다. Fig. 3은 PVB/PBMA 결합제 시스템을 50%의 질화규소와 혼합하면서, 평형 토오크에 도달한 후 교반속도(즉 회전수)를 단계적으로 감소시키면서 얻은 토오크의 변화를 나타낸 것이다. 이때 회전수와 평형 토오크의 상관관계를 나타낸 결과가 Fig. 4이다. 이 그림은 결합제 시스템과 세라믹스 분말의 혼합 특성을 나타내고 있는데, 교반 속도와 평형 토오크 간에는 다음과 같은 관계식을 이용할 수 있다.^{11,12}

$$\log(D) = \log(a) + m\log(S)$$

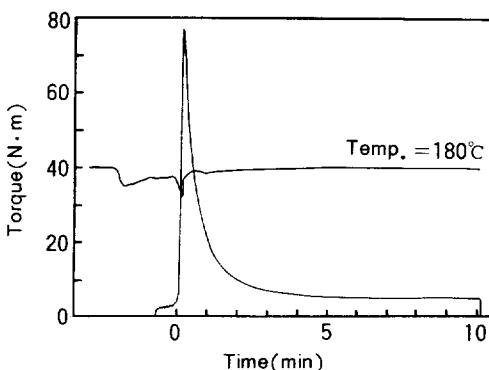


Fig. 2. Mixing of silicon nitride and PP binder system (Ceramics content = 50 v/o).

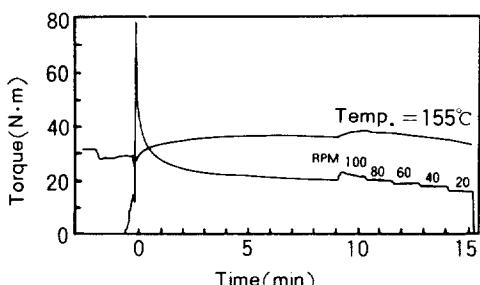


Fig. 3. Mixing of silicon nitride and PVB/PBMA binder system (ceramics content = 50 v/o).

여기서 D는 rotor 회전수(rpm), S는 평형 토오크 값(N·m), a는 겉보기 점성 계수(apparent viscosity coefficient) 그리고 m은 구조 점성 지수(structural viscosity index)이다. m의 값이 클수록, 혼합물의 응집력은 커지고, 겉보기 점도는 증가하며, 결과적으로 modulus를 증가시키는 효과로 나타난다. 보통 순수한 플라스틱의 경우 m은 4~5이다. 한편 a값은 성형성을 나타내는데, 온도에 따라 다른 값을 가진다. 일정한 온도에서 a값이 클수록 성형성이 좋

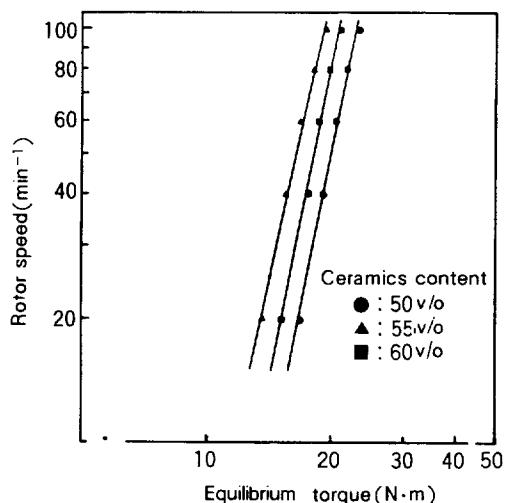


Fig. 4. Plot of torque vs. rotor speed for mixtures of silicon nitride and PVB/PBMA binder system.

Table 2. Apparent Viscosity Coefficient(a) and Structural Viscosity Index(m) of Mixtures of Silicon Nitride and Polymer Binder Systems

Binder Systems	m			a		
	50v/o*	55v/o	60v/o	50v/o	55v/o	
PP	1.75	2.17	2.28	4.61	2.73	2.48
PVB/PBMA	5.13	4.57	5.61	1.09×10^{-5}	1.33×10^{-4}	4.06×10^{-6}
APP	2.77	2.45	2.19	0.03	0.09	0.25
EVA/APP	3.33	3.94	3.28	5.78×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.52×10^{-2}
EVA/PBMA	3.31	4.82	4.29	3.97×10^{-3}	2.93×10^{-4}	9.92×10^{-4}

*Content of Silicon Nitride by Volume

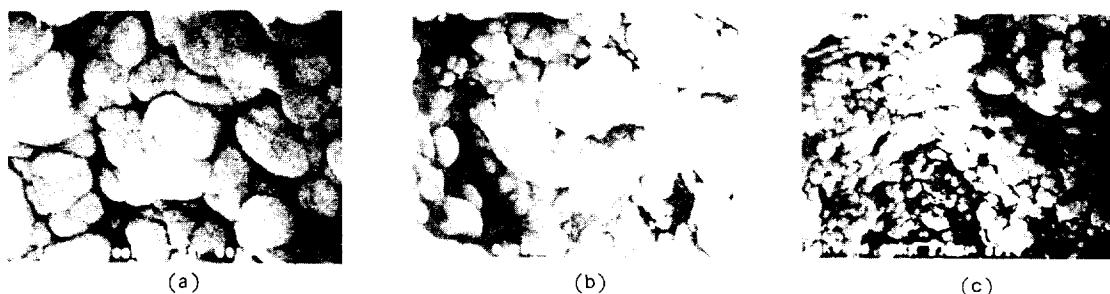


Fig. 5. Scanning electron micrographs of mixtures of silicon nitride and PVB/PBMA binder system. Ceramics content : (a) 50 v/o, (b) 55 v/o and (c) 60 v/o.

다고 볼 수 있다.¹¹ 전술한 다섯가지 결합제 시스템에 대하여 이와 같은 실험을 하여 Fig. 4와 같은 형태의 그림을 얻은 뒤, 기울기와 절편을 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2의 결과를 살펴보면 질화규소-PP 결합제 시스템의 혼합물의 경우가 다섯가지 결합제 시스템 중 a값은 가장 크고, m값은 가장 작다. 한편, PVB/PBMA 결합제 시스템의 경우는 이와 정반대로 m값이 가장 크고 a값은 가장 작다. 그러므로 질화규소-PP 결합제 시스템은 성형성이 약하고, 질화규소-PVB/PBMA 결합제 시스템은 성형물의 기계적 물성이 약하고 있다고 볼 수 있다. 따라서 이를 두 가지 시스템에 대하여, 그 유동 특성을 비교하였으며, 이를 혼합물의 사출 가능성을 조사하였다.

질화규소-고분자결합제 시스템 혼합물의 혼합도
질화규소와 고분자 결합제 시스템의 혼합물에 대한 성형성 및 유동성을 측정하기 전에, 혼합물 내의 세라믹스 분말의 분포를 조사하는 것이 중요하다. 왜냐하면 세라믹스 분말의 분포가 균일하지 못하면 일관성 있는 경향을 얻을 수 없기 때문이다. Fig. 5는 PVB/PBMA 결합제 시스템에 대하여, 각 조성의 혼합물을 일부분 취하여 질산으로 에칭한 뒤, 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과이다. 대체로 입자가 고르게 분포되어 있으므로, 비교적 균일한 혼합물을 얻은 것으로 추정하였다.

혼합물의 열분해 특성

Fig. 6은 공기 중 및 질소 분위기에서 얻은 질화규소-PVB/PBMA 결합제 시스템 혼합물에 대한

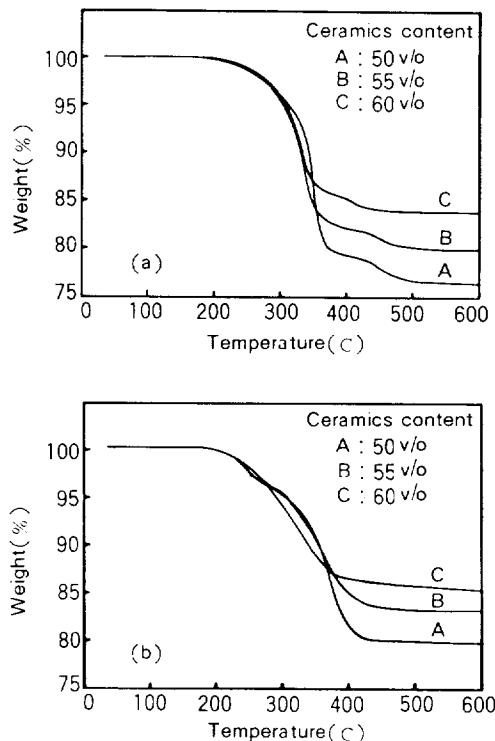


Fig. 6. TGA thermograms of silicon nitride and PVB/PBMA binder system : (a) in Air, (b) in Nitrogen.

TGA thermogram들인데, 분위기에 따라서 상이한 열적 거동을 보이고 있다. Fig. 7은 50%의 질화규소를 포함하는 질화규소-PP 결합제 시스템 및 질화규소-PVB/PBMA 결합제 시스템 혼합물의 DSC 곡선들이다. 여기서 윗 쪽 curve는 시료를 승온하면서

얻은 것이며 아래 쪽 curve는 일단 200°C에 도달한 시료를 냉각하면서 얻은 것이다. 이렇게 함으로써 처음 scan에서는 혼합물 중에 포함된 고분자등의 T_g , T_m 등을, 두번째 scan에서는 T_c (결정화 온도) 등을 얻을 수 있다. Fig. 7(a)에서 59°C에서 wax의 T_m , 152.5°C에서 PP의 T_m 이 나타나고, 이를 냉각시키면 100.5°C에서 PP의 T_c 와 38°C에서 wax의 T_c 가 나타난다. 한편, 질화규소 함량이 55.60%로 증가함에 따라서 wax와 PP의 T_m , T_c 등이 조금씩 변화하지만, 대체적인 경향은 같았다.¹⁰ PP와 같은 결정성 고분자의 T_c 는 사출성형시 mold의 온도를 결정하는 기준이 된다. Fig. 7(b)의 PVB/PBMA 결합제 시스템 혼합물의 경우는, PVB와 PBMA가 비결정성 물질이므로, wax의 T_m , T_c 만이 관찰된다. Wax의 T_m 은 59°C, T_c 는 35°C에서 나타났으며, 질화규소 함량

에 따라 약간씩 다른 값이 관찰되었다.¹⁰

혼합물의 점도

세라믹스 사출 성형에서 가장 중요한 자료중의 하나는 전단 속도에 따른 겉보기 점도의 거동인데, capillary rheometer를 이용하여 이를 측정하였다. Fig. 8(a)와 (b)는 질화규소-PP 결합제 시스템 혼합물(190°C) 및 질화규소-PVB/PBMA 결합제 시스템 혼합물(155°C)의 겉보기 점도이다. 여기서 전단 속도가 1500sec⁻¹일때, 두 경우 모두 겉보기 점도는 80~700Pa·s 정도이며 세라믹스 함량이 증가함에 따라서 겉보기 점도는 증가한다. 또 세라믹스 함량과 전단속도가 일정할 때, PP 결합제 시스템 혼합물(190°C)의 겉보기 점도가 PVB/PBMA 결합제 시스템 혼합물(155°C)의 점도 보다 낮음을 알 수 있다. Mutsuddy는 세라믹스 사출 성형이 가능하기 위해서

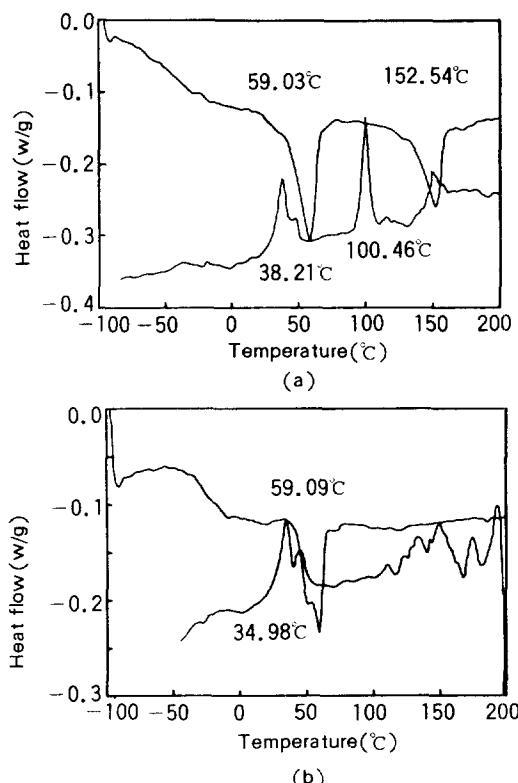


Fig. 7. DSC curves of mixtures containing 50% silicon nitride powders : (a) PP binder system, (b) PVB/PBMA binder system.

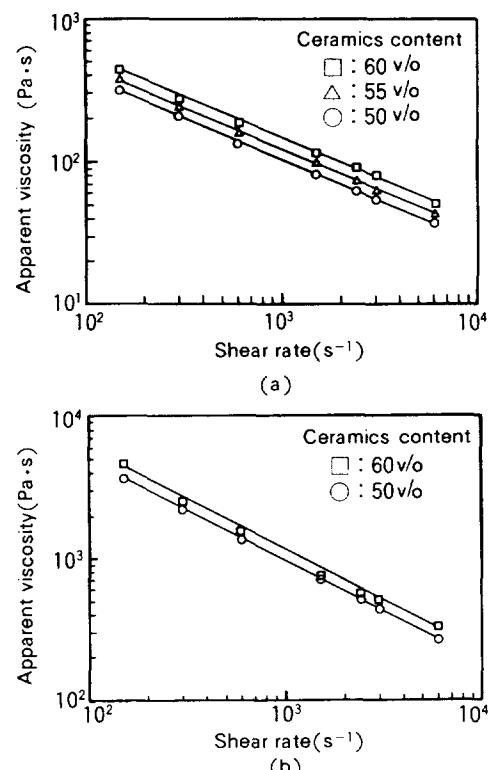


Fig. 8. Apparent viscosity of mixtures : (a) PP binder system at 190°C (b) PVB/PBMA binder system at 155°C.

는 전단 속도가 1000sec^{-1} 정도일 때 점도는 대략 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이하이어야 하며 또 혼합물이 pseudoplastic 거동을 나타내야 한다고 제안하였다.¹³ Fig. 8에서 두 가지 혼합물의 점도는 대략 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이하 이므로, 우선 첫 번째 기준에 부합된다. 한편 pseudoplastic 거동을 나타내려면 겉보기 점도와 전단속도의 상용대수를 각각 취하여 직선으로 plot한 뒤 얻는 기울기인 flow behavior index, n 이 1보다 작아야 한다. PP 및 PVB/PBMA 결합제 시스템의 경우, 부피 비로 50~60%의 질화규소를 함유했을 때 Table 3에서 보듯이 모두 n 이 1보다 작으므로, Mutschuddy가 제안한 두 번째 기준도 만족시킨다고 볼 수 있다.

혼합물의 사출성

Spiral flow length 측정은, 새로운 고분자 또는 혼합물의 사출 성형성 및 사출조건을 정하기 위해 사출압, 사출온도, 금형온도 등을 변화시키면서 시험 사출한 성형품의 깊이를 측정하는 방법이다. 길이 5 cm인 sprue에 수직으로 연결된 나선형 금형을 사용하며, 성형성이 좋을수록 spiral flow length가 커지고, 사출물의 깊이가 깊다. Fig. 9는 금형온도 및 사출압력을 변화시키면서, 순수한 PP와 질화규소-PP 결합제 시스템 혼합물의 spiral flow length를 측정한 결과이다. DSC 실험에서 PP의 녹는점은 약 164 °C로 나타났으므로, PP 시스템의 사출온도를 180°C로 정하였다. Fig. 9에서 질화규소가 50% 함유된

PP 결합제 시스템 혼합물의 spiral flow length는 순수한 PP만의 경우의 약 절반 정도로 나타났다. Fig. 10은 금형온도 및 사출압력을 변화시키면서 질화규소-PVB/PBMA 결합제 시스템 혼합물의 spiral flow length를 측정한 결과이다. DSC 실험에 의하면 PVB 및 PBMA의 T_g 는 각각 64°C 및 24°C이었으며, 문헌에 의하면¹⁴ PVB의 flow temperature는 140~160°C이다. 따라서 질화규소와 PVB/PBMA 결합제 시스템 혼합물의 사출온도는 170°C로 정하였다. Fig. 9와 10의 두 혼합물 모두, 금형온도와 사출압

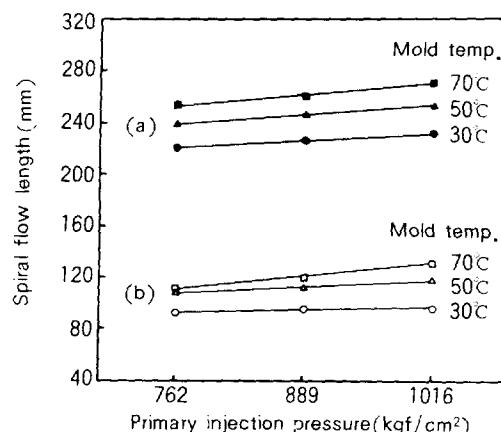


Fig. 9. Spiral flow lengths at 180°C : (a) Pure PP (b) Mixtures of silicon nitride and PP binder system (ceramics content = 50 v/o).

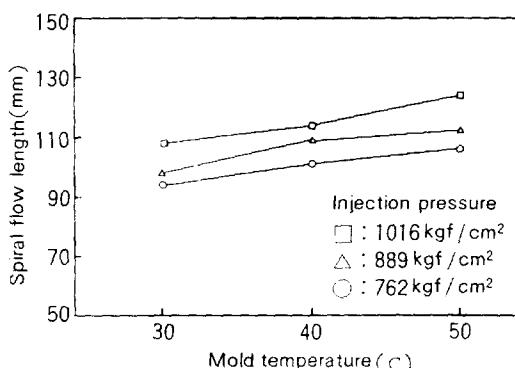


Fig. 10. Spiral flow lengths of mixtures of silicon nitride and PVB/PBMA binder system at 170°C (ceramics content = 50 v/o).

력이 각각 증가함에 따라서 spiral flow length는 증가한다. 즉 금형온도와 사출압력이 클수록, 유동성이 좋아진다. 질화규소-PVB/PBMA 결합제 시스템 혼합물의 경우, PVB의 연화온도가 50~60°C이므로 금형온도가 50°C일 때는 혼합물의 유동성은 좋으나, 긴 냉각시간이 필요할 것으로 생각되나, PP의 경우에는 연화온도가 160~170°C이므로 금형온도를 꽤 높은 온도로 유지할 수 있으므로 흐름 특성면에서는 유리하다. PP결합제 시스템과 PVB/PBMA 결합제 시스템의 혼합물들을 같은 온도에서 비교할 수는 없으나, 50%의 질화규소가 함유된 경우, Fig. 9와 10에 의하면 사출압력, 금형온도가 일정할 때 PVB/PBMA 결합제 시스템 혼합물의 경우 spiral flow length가 PP 결합제 시스템 혼합물 보다 약간 큰 것으로 관찰되었다.

결 론

평균 입자 크기가 $0.5\mu\text{m}$ 인 질화규소 분말을 사출성형하기 위하여 문헌에 보고된 고분자 결합제들 중에서 열적 특성 및 점도등의 유동 특성을 중심으로 polypropylene 및 poly(vinyl butyral)/poly(butyl methacrylate)의 두가지 고분자 결합제를 선택하였다. 여기에 stearic acid 및 wax 등을 첨가제로 가한 결합제 시스템을 구성하고, 질화규소 분말을 부피로 50, 55, 60% 혼합한 뒤, 웰렛을 만들었다. 두가지 혼합물에 대해 capillary rheometer를 이용하여 유동 특성을 측정하였는데, 두 경우 모두 pseudoplastic 거동을 보였으며, 전단 속도가 1500s^{-1} 일 때 혼합물의 겉보기 점도는 세라믹스 함량에 따라 $80\sim700\text{Pa}\cdot\text{s}$ 정도로 나타났다. 또한 여러가지 조건에서 spiral flow length는 $10\sim15\text{cm}$ 로써, 고분자 결합제만을 사출한 경우의 약 50% 정도였다. 혼합물의 겉보기 점도와 spiral flow length의 측정 결과로 보아, 질화규소와 PP 및 PVB/PBMA 결합제 시스템의 혼합물은 적절한 사출 조건과 장비를 이용하면 사출성형이 가능하리라고 판단된다.

감사 : 본 연구는 1989년도 문교부 학술연구조성비 및 한국과학기술연구원의 연구비 지원으로 이루어졌으므로, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Woodthorpe, M. J. Edirisinghe, and J. R. G. Evans, *J. Materials Science*, **24**, 1038 (1989).
2. M. Takahashi, S. Suzuki, H. Nitanada, and E. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1093 (1988).
3. K. Lindquist, E. Carlstrom, M. Persson, and R. Carlsson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 99 (1989).
4. K. Schwartzwalder, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **28**, 459 (1949).
5. J. A. Mangels and W. Trela, in "Advances in Ceramics", Vol. 9, ed. by J. A. Mangels, Am. Ceram. Soc., Columbus, pp. 220-233, 1984.
6. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *Int. J. High Tech. Ceram.*, **2**, 1 (1986).
7. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *Br. Ceram. Trans. J.*, **86**, 18 (1987).
8. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *J. Materials Science*, **22**, 269 (1987).
9. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *Int. J. High Tech. Ceram.*, **2**, 249 (1986).
10. 인용성, 석사 학위 청구 논문, 인하대학교 대학원, 1990. 8월.
11. 齊藤勝義, "Fine Ceramics의 射出成形技術", pp. 29-62, 日刊工業新聞社, 1987.
12. 齊藤勝義, "Fine Ceramics의 成形과 有機材料", pp. 361-363, CMC, 1985.
13. B. C. Mutsuddy, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **33**, 117 (1983).
14. J. Brandrup and E. H. Immergut, Eds., "Polymer Handbook", 2nd ed., Wiley, New York, 1979.