

금형온도와 탈지조건이 사출성형에 의한 알루미나 부품 제조에 미치는 영향

임형택 · 임대순

고려대학교 재료공학과

(1995년 2월 8일 접수)

Effect of Molding Temperature and Debinding Conditions on Fabrication of Alumina Component by Injection Molding

Hyeong-Taek Lim and Dae-Soon Lim

Dept. of Material Science and Eng., Korea University

(Received February 8, 1995)

요 약

알루미나의 사출성형 및 탈지시 금형(mold)온도 및 탈지조건이 결함생성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 alumina 분말을 stearic acid로 처리한 뒤 isotactic polypropylene과 atactic polypropylene과 함께 혼합기에 넣고 150°C에서 2시간 혼합한 후 상용 사출기에 의해 성형하였다. 탈지는 air와 nitrogen 분위기에서 wicking 법과 solvent 법 등을 단독 혹은 병행하여 실시하였다. 소결은 1200°C에서 2시간 예비 소결한 후 1500°C에서 3시간 소결하였다. 사출시 금형 온도가 30°C, 60°C, 100°C에서는 여러가지 결함의 발생이 관찰되었으며 85°C에서는 상대적으로 결함이 적은 조건임을 확인하였다. 금형 온도가 증가할수록 성형체의 밀도가 증가되었다. 탈지시 air 분위기는 nitrogen 분위기보다 효과적이었으며 wicking 법과 solvent 법을 이용하여 결함을 효과적으로 방지할 수 있었다.

ABSTRACT

Alumina powder was coated with stearic acid and then mixed with isotactic polypropylene, atactic polypropylene as binders at 150°C for 2 hours. The mixture was then injection molded at various mold temperatures using injection molding machine to investigate the effect of the molding temperature and debinding parameters on the formation of the defects. The molded specimens were debinded in both air and nitrogen atmospheres. Wicking and solvent methods were also used to enhance debinding efficiency. The specimens were prefired at 1200°C and then sintered at 1500°C for 3 hours. Various defects were formed at mold temperature of 30°C, 60°C and 100°C and any noticeable defect was not formed at 85°C. The density of green body increased with mold temperature. Debinding in air atmosphere was more effective than in nitrogen atmosphere. Results also proved that wicking and solvent treatments helped minimize the number of defects.

Key words: Ceramic injection molding, Alumina, Debining, Molding temperature, Defects.

I. 서 론

최근에 사출성형에 의한 세라믹 부품의 제조는 양산화가 가능하고 소결후 기계적 가공이 거의 필요 없다는 등의 장점을 갖고 있어 그 관심이 증대되고 있다^[1,2]. 세라믹 사출성형의 공정은 혼합, 사출, 탈지, 및 소결의 네가지 단계를 거치게 된다. 따라서 네가지 단계의 공정에서 여러 공정 변수가 선택되는데, 이러한 공정 변

수가 바르게 선택되지 못하면 여러 가지 결함을 수반하게 된다. 성형품의 냉각시 및 유기결합제 제거를 위한 가열시에 잔유응력이 생기게 되고 crack 등의 결함이 생기게 된다.

결합제와 혼합된 세라믹분말을 금형에 사출하게 되면 성형품은 사출 즉시 표면으로부터 고화되기 시작하는데 연속적인 층이 생기게 됨에 따라 온도도 변화되어 응력도 변화되게 된다^[3,4]. 또한 탈지공정은 사출성형에 의한 부

품제조시 시간 및 에너지를 많이 요구하는 공정이며 여러 형태의 결합을 가져오기 쉬운 공정으로 알려졌다. 효과적인 틸지를 위해 solvent에 의한 추출법, 열적 열화법, capillary 법 등이 제안되었으며 결합체 등이 열화되어 빠져 나오게 되는 메커니즘이 문헌에 보고되고 있다⁵⁻⁹.

성형체의 개별상의 분포, 기공의 크기, 입자의 크기, 탈지시간, 분위기 등에 따라 결합체의 제거공정에 영향을 미치게 되는 것으로 알려졌다. 예를 들어 결합체의 제거를 빠르게 하면 내부응력을 생성시켜 swelling, cracking, blistering 등의 결합을 가져오는 것으로 보고되고 있다¹⁰⁻¹². 그러나 지금까지 많은 연구가 되어 왔으나 각 과정 단계에서 변수가 많고 선택되어진 재료에 따라 관여되는 메커니즘이 달라 이에 대한 이해는 아직도 부족한 편이다. 예를 들어 틸지공정중에 생성되는 결합은 탈지조건에 따라 지배될 수 있지만 전 공정 즉 사출공정중에서 생길 수 있기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 Isotactic polypropylene(IPP)을 주결합재로 Atactic polypropylene(APP)을 부결합재로 한 알루미나를 모델재료로 선택하여 사출시 금형온도, 탈지시의 탈지시간, 분위기, solvent 및 wicking 등이 결합에 어떤 영향을 주고 이들 결합의 영향으로 소결후에 어떤 기계적 강도의 차이를 보이는지 실험적으로 알아보자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 및 혼합물

본 실험에서 사용한 alumina 분말(일본의 Smitomo사, AES-11)의 평균 입도는 0.4 μm, 순도는 99.8%이고, 밀도는 3.96 g/cm³이었다. 결합재는 Isotactic Polypropylene(IPP), Atactic Polypropylene(APP), Stearic acid (SA)를 각각 4 : 4 : 1 vol%로 혼합하여 사용하였다. 본 결합체 시스템은 낮은 점도로 사출이 용이하고 탈지 특성이 좋은 것으로 보고된 바 있다¹⁵⁻¹⁸. IPP(대림산업제품, PP-139)의 밀도는 0.91 g/cm³이고, APP(Chemical Steel Korea 제품)의 밀도는 0.87 g/cm³이었다. SA는 0.01~0.2% 정도 침가하면 세라믹 분말의 계면에너지를 상당히 감소시키며, 분말의 분산 및 결합체와의 젖음성(wettability)을 향상시키기 때문에 계면활성제로 이용하였다¹⁹. SA를 toluene으로 용해시켜 alumina 분말과 혼합한 후, 지름이 5, 10, 15 mm(1 : 1 : 1 w%)인 alumina ball(purity 95%)를 이용하여 24시간 ball mulling 한 후 drying oven에서 80°C로 24시간 이상 선조시켰다. 혼합기는 co-rotating screw type를 이용하였으며, 혼합은

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials.

components	vol (%)	weight (%)
alumina	58	86.5
IPP	18.7	6.37
APP	18.7	6.09
SA	4.6	1.49

먼저 혼합기를 150°C로 예열시킨 다음 IPP를 넣고 녹인 후, APP를 넣어서 두 결합재를 용융시켜 혼합하였다. 용융혼합된 결합체에 SA로 처리된 alumina 분말을 혼합기에 넣고 150°C로 2시간 동안 혼합하였다.

2.2. 사출 성형

사출기는 플라스틱 제조에 이용되고 있는 현대정공의 HD150-SSII 상용사출기 사용하였고 screw type이었다. TG(thermogravimetry)를 통해서 결합재가 분해되기 시작하는 온도와 완료되는 온도를 확인한 뒤 탈지조건을 결정하였다. 탈지분위기는 air와 nitrogen를 두 가지를 이용하였고, alumina 분말에 시편을 담궈서 탈지하는 wicking 법과 용제로 결합체의 일부를 녹인 후 탈지하는 solvent 법을 이용하여 탈지 후 결합 발생여부를 비교 분석하였다. 사용된 시편은 3×3×25 mm bar 모양과 사출된 시편에서 잘라서 만든 doughnut 모양으로 외부지름이 13~14 mm, 내부지름이 5 mm, 높이가 5 mm인 시편을 사용하였다. 탈지된 성형품을 1200°C에서 2시간 예비소결 한 후 1500°C에서 3시간 소결하였다.

2.3. 측정 및 분석

부결합재로 이용된 APP가 전체 결합체 시스템 전체의 점도를 낮추는 역할과 사출에 알맞는 pseudoplastic 거동을 나타내는 가를 확인하기 위해서 Brook Field 사의 concentric cylinder viscometer를 이용하여 점도를 측정하였다. 측정온도는 APP의 분해를 방지하기 위해서 사출온도보다 낮은 온도인 117°C에서 측정하였다. 혼합물의 점도는 Instron 사의 capillary rheometer를 이용하여 160°C에서 측정하였다. 사출시 금형온도가 혼합물의 유동성과 성형성에 크게 영향을 주기 때문에 금형온도를 30, 60, 85, 100°C로 각각 달리하여 금형의 온도에 따라서 사출 후 성형체의 결합발생 여부를 관찰함으로써 IPP, APP를 이용한 결합체 시스템에 알맞는 금형 온도를 최적화하고자 하였다.

혼합물의 분말을 5°C/min로 승온하면서 air와 nitrogen 분위기에서 TG 분석하였고, 크기가 4×4×30 mm인 시

Table 2. Example of Selected Parameters Used in Injection Moulding.

Injection pressure (MPa)	53.54-41.09-8.92
Holding pressure (MPa)	8.92-1.77-1.77
Injection temperature (°C)	157-153-153-150-145
Molding temperature (°C)	80
Cooling time (sec)	70

편을 1°C/min 습은시키면서 microbalance를 이용하여 weight loss를 측정하였다. TG curve는 탈지시 습온속도를 결정할 때 참고 자료로 이용하였다.

금형온도를 달리해서 사출한 성형체를 아르카메데스 원리를 이용하여 밀도를 측정하였으며, 소결 후 성형체의 밀도와 소결체의 밀도를 비교하였다.

3가지 탈지조건과 분위기를 달리해서 탈지한 시편을 1200°C에서 2시간 예비 소결하였고, 1500°C에서 3시간 소결하여 3점 곡강도를 측정하였으며, 파단면을 주사전자 현미경을 이용하여 미세구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1, 2에서 보듯이 APP와 혼합물은 shear rate가 증가함에 따라 점도가 감소하는 전형적인 pseudoplastic 거동을 나타내었다. APP는 성형온도보다 낮은 117°C에서 10 poise 이하의 낮은 점도를 보였고, 분말과 결합제가 혼합된 혼합물은 160°C에서 shear rate가 90 S⁻¹ 일 때 점도가 약 210 poise였다. 사출가능한 점도로 보고된¹⁴⁾ 1000 poise 이하의 범위안에 있음을 확인하였다. 금형온도에 따라서 사출시 혼합물의 유동성과 성형성은 민감하게 반응한다. Fig. 3은 금형 온도에 따라 사출성형된 성형품의 사진이다. 금형온도가 30°C 일 때 사출 후 이 형식 성형체 내부에서 표면으로 균열이 심하게 발생하였고, 성형체를 파괴한 후 파단면을 관찰한 공동(void)이 많이 존재하였다. 그러나 수포(blistering), 미성형(short shot), 변형(distortion), 부분적 함몰(shrinkage) 등의 결함은 발생하지 않았다. 60°C 일 경우도 30°C 와 비슷한 양성을 보이고 있으나 이형식 균열은 작았고 시간이 지날수록 시편 표면으로 크게 전파되었으며 공동현상도 보이고 있었으나 다른 결함은 발생하지 않았다. 금형온도가 85°C 일 경우는 사출 후 아무런 결함이 발생하지 않았으며 공동이 존재하고 있지 않음을 확인할 수 있었다. 100°C 일 경우는 균열이나 공동은 보이지 않았고, 이형식 시편의 중앙 부분에 함몰(slumping)현상이 육안

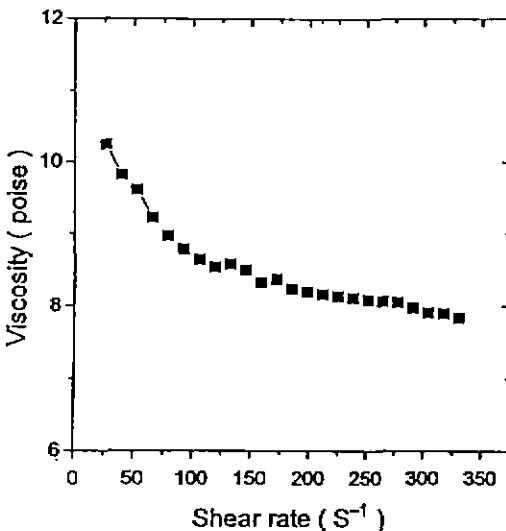


Fig. 1. Variation of viscosity of APP with shear rate at 117°C.

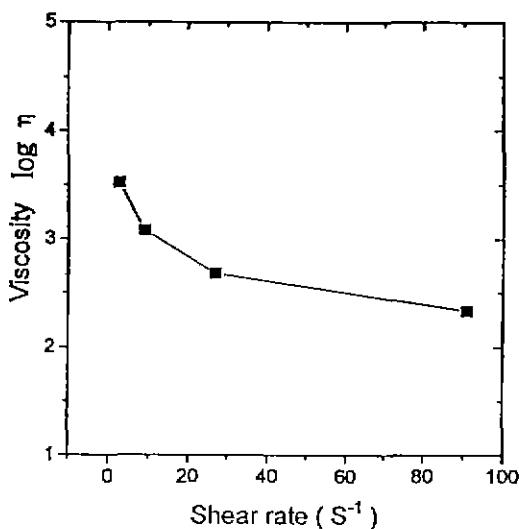


Fig. 2. Variation of viscosity of mixture with shear rate at 160°C.

으로 확인되었다. 혼합물은 사출 후 바로 표면에서 고화증(solidification)이 형성되며 계속하여 증가된다. 그러므로 금형 온도가 30, 60°C 일 경우는 금형 빅과 core 부분 그리고 시편 내부의 심한 온도차이로 냉각속도 차이가 크게 나기 때문에 성형체가 고화될 때 응력이 발생하여 균열과 공동이 발생한다. 특히 공동현상을 제일 나중에 고화되는 부분에서 관찰되었다. 이것은 혼합물이

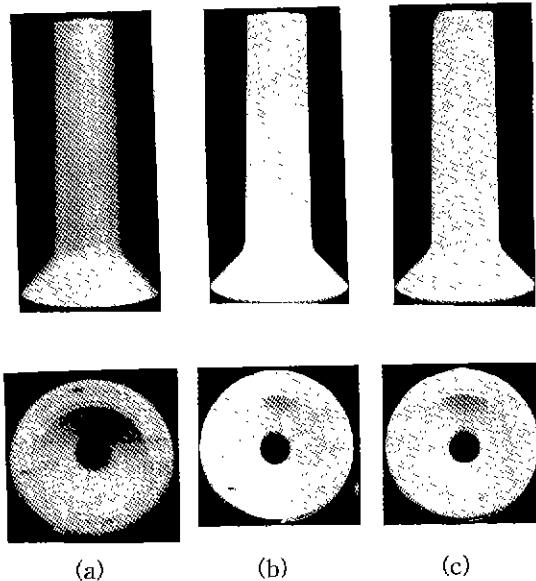


Fig. 3. The photographs of molded component at various temperature: (a) 30°C, 60°C (b) 85°C and (c) 100°C.

공급되는 노즐 끝과 gate 부분, 그리고 먼저 사출된 시편의 표면이 빨리 고화(solidification)됨으로써 보압에 의해서 금형의 cavity 내로 더 이상의 혼합물이 공급될 수 없기 때문인 것으로 보인다¹⁵⁾. 제일 나중에 고화되는 부분은 고립되게 되고 냉각되어 수축함으로써 공동이 남게 되고 고화층 사이에서 응력이 발생하여 균열의 원인이 되기도 한다. 85, 100°C 인 경우는 성형체와 금형벽 사이의 온도 차이가 적게 나고 이에 따라 시편의 표면과 내부 사이의 고화 속도 차이가 줄어들어 균열과 공동이 발생하지 않은 것으로 생각되어진다. 100°C 에서는 이형 후 표면은 고화층이 형성되어 있고 내부는 아직 굳지 않아서 표면에서 핵물이 발생하였고 완전히 고화되기 위해서는 많은 시간이 필요하였다. 따라서 본 결합제 시스템에서는 85°C 가 적절한 사출온도인 것으로 판단되었다.

성형체의 밀도는 Fig. 4에서 보듯이 사출시 금형 온도가 증가함에 따라서 증가되었다. 이것은 금형 온도가 85°C 일 때는 사출시 혼합물이 들어가는 gate 부분이 고화되지 않고, 성형체의 표면과 내부 사이의 온도 차이의 완화로 사출 후 보압에 의해서 금형의 cavity 내로 혼합물이 더 공급될 수 있기 때문에 성형체의 밀도가 향상된 것으로 생각되어진다^[3,21]. 또한 성형체의 밀도가 증가함에 따라서 최종 소결체의 밀도도 증가하였다(Fig.

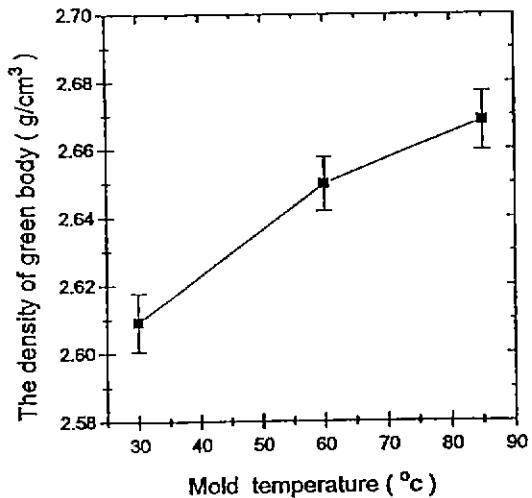


Fig. 4. Variation of density of green body with mold temperature.

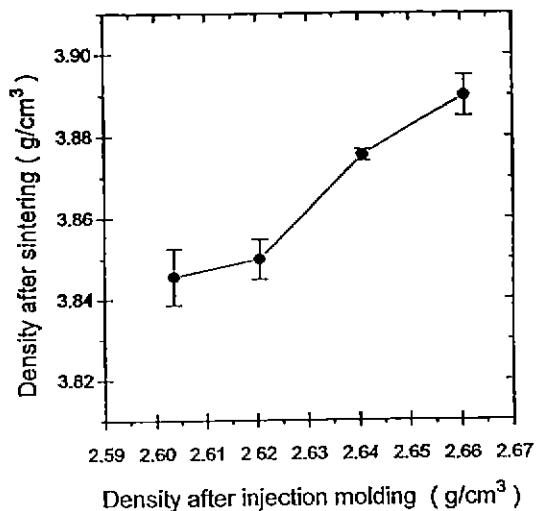


Fig. 5. Relationship between density after sintering and density after injection molding.

5). 성형체의 높은 밀도로 미세구조가 조밀하게 되고 소결 후 치밀화가 쉽기 때문에 소결 후 밀도가 높은 것으로 보인다.

분말 상태의 혼합물을 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 송온하여 air와 nitrogen 분위기에서 TG 분석하였고, Fig. 6에서 보듯이 air 분위기에서는 결합체의 분해반응 시작온도는 200°C , 완료되는 온도는 400°C 이었다. nitrogen 분위기에서는 270°C 에서 분해되기 시작하여 410°C 에서 분해가 완료되

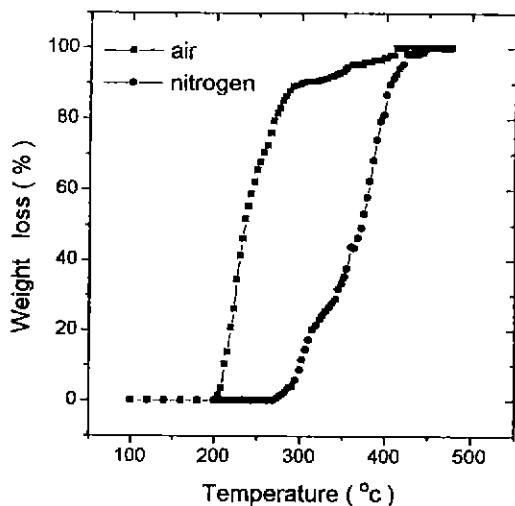


Fig. 6. The weight loss of mixtures measured by thermogravimetric analyser in air and nitrogen atmosphere.

었다. Fig. 7은 크기가 $4 \times 4 \times 30$ mm 인 시편을 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온하였을 경우 각 분위기에서 온도에 따른 질량 감소를 보이고 있다. air 분위기에서는 240°C 에서 시작되어 420°C 에서 분해가 완료되었으며, nitrogen 분위기에서는 370°C 에서 분해되기 시작하여 460°C 에서 완료되었다.

탈지는 분해된 유기결합제의 시편 표면으로 확산과 증발로 이루어지기 때문에 시편의 모양과 크기, 그리고 분말의 미세구조에 크게 의존한다^{[6][10]}. 분말인 경우 air 분위기에서는 산소와 접촉하고 있는 유기결합제의 비표면적이 넓기 때문에 분해반응 시작 초기인 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 에서 유기결합제의 대부분이 분해되었으나 nitrogen 분위기에서는 좀 더 높은 온도에서 분해되었다. 사출된 성형품으로부터 만들어진 시편은 air 분위기에서는 표면과 내부에서 분해반응(oxidative degradation)이 일어나기 때문에 nitrogen 보다 완만한 질량변화를 보이고 있다. 그러나 nitrogen 분위기에서는 유기 결합제의 분체가 표면으로 확산되어 나온 뒤 분해되어지기 때문에 비교적 높고 좁은 온도 범위에서 분해가 이루어진다^[20]. 탈지시 결합 발생 방지를 위하여 완만한 분해반응을 필요로 하는 본 결합제 시스템에서는 air 분위기가 nitrogen 분위기보다는 더 효과적이라고 생각되어진다^[20].

TG 분석을 참고로 하여 Fig. 6과 같은 A, B, C 3가지 탈지조건을 결정할 수 있었으나 TG 곡선과 탈지 승온 속도 사이에는 명확한 관계가 없는 것으로 알려져 있

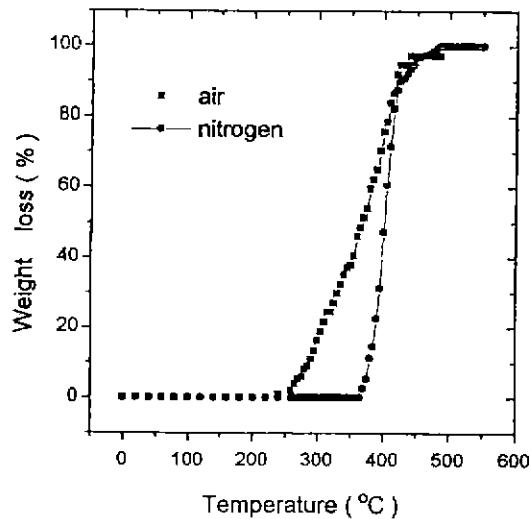


Fig. 7. The weight loss of the injection molded measured by thermogravimetric analyser in air and nitrogen atmosphere.

다^[20]. 조건 A는 결합제가 분해되기 전인 연화점까지는 $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 로 비교적 빠른 승온이 가능하였으며 시편 전체의 온도 편차완화를 위해서 120°C 에서 20시간 유지하였다. 450°C 까지는 결합제가 분해되어 시편의 표면과 내부 사이에 증기압 차이가 발생하여 결합이 쉽게 발생하기 때문에 가능한 느리게 하여 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 로 승온하였다. 그리고 결합제의 완전한 제거를 위하여 450°C 에서 10시간 유지하였다. 결합제가 완전히 제거된 후 시편은 매우 취약하기 때문에 냉각속도는 열충격을 줄이기 위해서 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 로 하여 냉각하였다. 탈지 조건 B는 120°C 에서 10시간을 유지하였고, 부결합제인 APP의 일부를 먼저 제거하고, 얼분해된 분체로 인한 증기압 차이를 줄이기 위해서 250°C 에서 10시간 유지하였으며 나머지 조건은 A와 같게 하였다. 조건 C는 150°C 에서 안정하게 부결합제와 SA를 제거하기 위해서 24시간 유지하였으며, 승온속도는 참고문헌에서 최적화로 잡은 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 로 하여 350°C 까지 승온하여 24시간 유지하였고, 결합제의 완전한 제거를 위해서 450°C 에서 10시간 유지하였다^[10].

세 가지 조건으로 실현한 결과 wicking 법을 사용하지 않았을 경우 A, B 조건 모두 시편에 심한 균열과 시편 중간 부분에서 함몰 현상이 발생하였으며, wicking 법을 사용하여 균열을 방지할 수 있었으나 시편 중간 부분에서 함몰은 계속 발생하였다. wicking 법을 이용함으로써 시편의 직접 가열 방지, 노내 온도의 균일화 및 결합제의 분해로 생긴 시편 표면과 내부 사이의 증기압 차이의

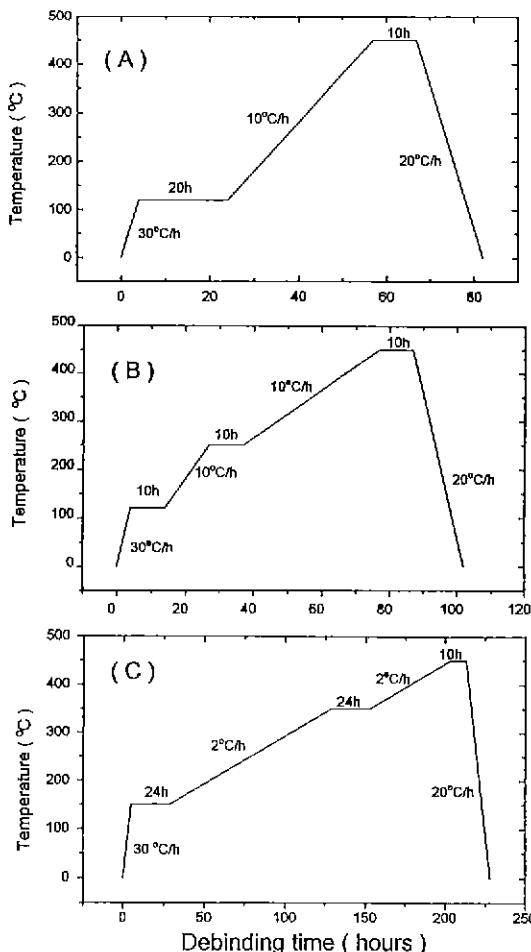


Fig. 8. Debinding schedules for removal of the organic binders.

완화로 균열을 막을 수 있었다.

조건 A와 B에서 탈지특성을 높이고자 시편을 polypropylene 용제인 tetraline를 이용하여 결합제의 일부를 제거한 후 탈지하여 탈지특성에 미치는 영향을 살펴보았다. solvent 법이 효과가 있기 위해서는 성형체 내에 포함된 전체 결합제의 30 vol% 정도가 제거되어야 하며¹⁴⁾, 시편의 자체의 강도와 미세 구조에는 영향을 주지 않아야 한다¹⁵⁾. IPP와 APP를 tetraline에서 넣어서 80°C로 처리한 결과 APP만 녹임을 Fig. 9를 통해서 확인했기 때문에 성형체 자체에는 영향을 주지 않을 것으로 생각되어진다. 위와 같은 방법으로 시편을 tetraline에 담근채 5시간 처리하여 전체 결합제의 30% 정도를 제거할 수 있었다(Fig. 10).

이렇게 처리된 시편은 탈지조건 A에서 air 분위기에서

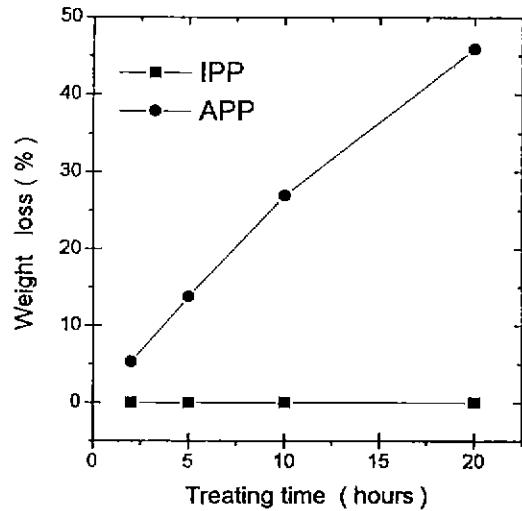


Fig. 9. The weight loss of IPP and APP as a function of treating time in tetraline.

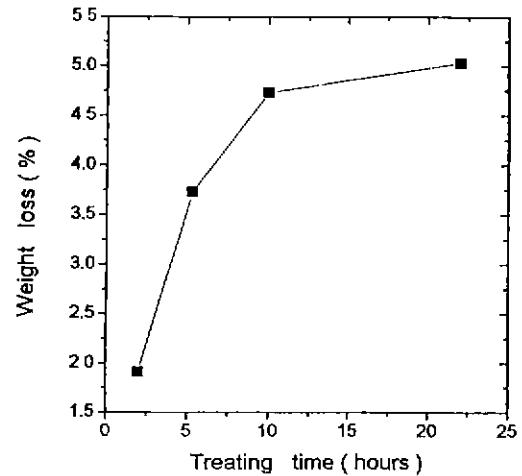


Fig. 10. The weight loss of injection molded specimen as a function of treating time.

육안으로 확인할 수 있는 결함이 발생하지 않았으나 nitrogen 분위기에서는 핵물현상이 계속 발생하였다. B조건에서는 air와 nitrogen 분위기 모두에서 결함이 발생하지 않았다. 이것은 solvent를 이용하여 부결합제인 APP를 미리 용해시켜 내부기공을 형성함으로써 나머지 결합제 분해물의 확산통로가 형성되어 탈지를 돋기 때문에 결함이 발생하지 않았던 것으로 생각되어진다. C조건은 wicking 법만으로도 탈지 후 결함이 발생하지 않았으나 탈지시 장시간이 소요되기 때문에 경제성이

Table 3. Defects Formed at Various Molding Conditions.

debinding conditions	Defects			note	
	atmosphere	crack	slumping	blistering	
A	air	O	O	X	
	air	X	O	X	wicking
	air	X	X	X	wicking, solvent
	N ₂	X	O	X	wicking
	N ₂	X	O	X	wicking, solvent
B	air	O	O	X	
	air	X	O	X	wicking
	air	X	X	X	wicking, solvent
	N ₂	X	O	X	wicking
	N ₂	X	X	X	wicking, solvent
C	air	X	X	X	wicking

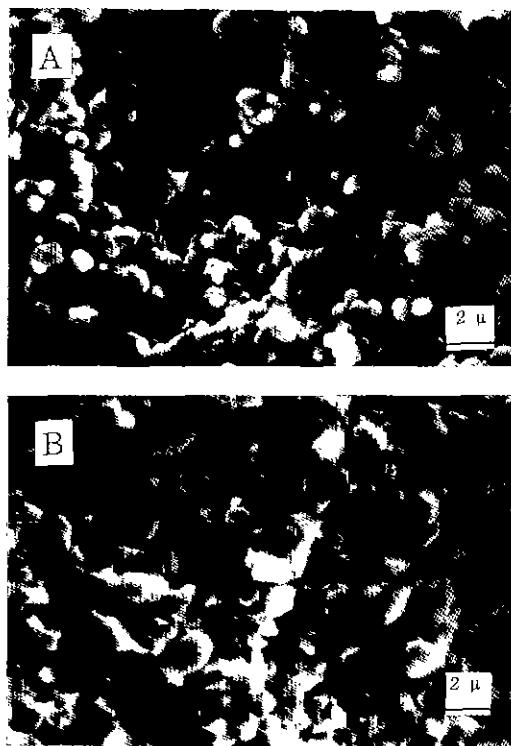


Fig. 12. The scanning electron micrographs of the fracture surfaces of specimens.

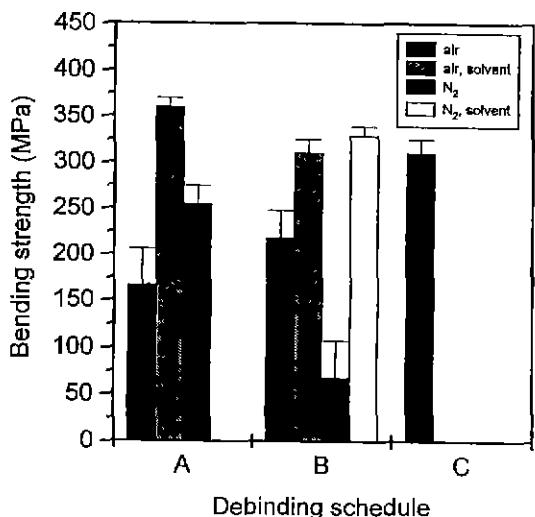


Fig. 11. The strength of the sintered specimens with respect to various debinding conditions.

결여된다. 여러가지 조건으로 탈지된 성형체의 결합발생 여부는 Table 3에 잘 나타나 있다.

각 조건에 따라 탈지된 성형체는 잔류응력을 세거하기

위하여 1200°C에서 2시간 예비 소결한 후 1500°C에서 3시간 소결하여 3점 곡강도를 측정하였다.

Fig. 11에서 볼 수 있는 바와 같이 air 분위기에서 탈지된 시편의 강도는 탈지 시간이 실수록 증가하는 경향을 보이고 있다. solvent 처리 후 air 분위기에서 처리된 시편이 air와 nitrogen 분위기에서 탈지된 시편보다는 큰 값을 나타내고 있다. 또한 낮은 강도값을 나타내는 A 조건의 air 분위기와 B 조건의 N₂ 분위기의 강도에 오차가 큰 경향을 보인다. 이와 같은 강도값의 변화는 탈지시의 결합제 재거시 결합발생과 관계있는 것으로 생각되며 Table 3의 결합발생 경향과 일치한다. 3점 곡강도를 측정한 시편을 주사 전자 현미경을 통해서 파단면을 분석한 결과 결함이 발생하지 않았던 시편은 pore가 거의 존재하지 않았으나, 탈지 후 결함이 발생하였던 시편은 pore가 많이 존재하고 있었다(Fig. 12).

4. 결 론

IPP, APP, SA로 이루어진 결합제 시스템과 58 vol% alumina 분말의 혼합물을 사출에 알맞는 pseudoplastic

거동을 보이고 있으며 낮은 점도를 갖기 때문에 유동성과 성형성이 좋아서 사출이 가능하였다. 그리고 사출시 혼합물은 금형 온도에 따라서 점도가 변화되기 때문에 유동성 및 성형성이 크게 영향을 받는다. 따라서 금형 온도가 중요한 변수가 되며 사출 후 결함이 발생하지 않고 효과적으로 사출하기 위해서는 본 실험의 결합체 시스템에서는 성형체와 금형 빗 사이의 온도차가 적게 나고 표면과 내부 사이의 고화속도가 차이가 적게 나균열 및 공동 발생이 적게 일어나는 85°C가 가장 적합하였다. 탈지시 분위기는 air가 nitrogen보다 효과적이었으며, wicking 법과 solvent 법은 탈지 효율을 높이고, 결함을 방지할 수 있었다.

REFERENCES

- M.J. Edirisinghe and J.R.G. Evans, "Review: Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Moulding. I. Material Selection," *Int J High Tech Ceram.*, **2**, 249-78 (1986)
- M.J. Edirisinghe and J.R.G. Evans, "Review: Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Moulding. II. Material Selection," *Int J High Tech Ceram.*, **2**, 249-78 (1986).
- N.J. Mills, "Residual Stresses in Plastic Rapidly Cooled from the Melt and Their Relief by Sectioning," *J. Mater. Sci.*, **17**, 558-74 (1982).
- N.J. Mills, "Computation of Residual Stresses in Extruded and Injection Moulded Products," *Plast. Rubber Process Appl.*, **3**, 181-88 (1983).
- A. Johnsson, E. Carlström, L. Hermansson and R. Carlsson, "Minimization of the Extraction Time for Injection Moulded Ceramics," *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **33**, 139-47 (1983).
- L. Reich and S.S. Stivala, *Elements of Polymer Degradation*. McGraw-Hill, New York, 1978.
- R.E. Weich, U.S. Patent 4,305,756 (15 Dec. 1981).
- M.A. Strivens, U.K. Patent 808,583 (4 Feb. 1959)
- I. Peletsman and M. Peletsman, "Low Pressure Moulding of Ceramic Materials," *Interceram.*, **4**, 56-9 (1984).
- D.W. Sproson and G.L. Messing, "Organic Removal Processes in Cased Pore Powder Biner Systems"; in *Ceramic Powder Science*. Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr. and H. Hausner American Ceramic Society, Columbus, OH, 1988.
- R. Gilissen and A. Smolders, "Binder-Removal from Injection-Moulded Ceramic Bodies"; pp. 591-594 in *High Tech Ceramics*. Edited by P. Vincenzini. Elsevier, Amsterdam, 1987
- C.L. Quackenbush, K. French and J.T. Neil, "Fabrication of Sinterable Silicon Nitride by Injection Molding," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3**, 20-34 (1983).
- R.M. German, and K.F. Hens, "Key Issues in Powder Injection Molding," *Ceramic Bulletin*, **70**(8), 1294-1302 (1991).
- Randall M. German, "Powder Injection Molding," Materials Engineering Department Rensselaer Polytechnic Institute, Troy New York
- Mohan J. Edirisinghe, "Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Molding," *Ceramic Bulletin*, **70** (5) 824-828 (1991).
- R.E.F.O. Nogueira, M.J. Edirisinghe, and D.T. Gawne, "Selection of a Powder for Ceramic Injection Molding," *J. Mat. Sci.*, **27** 6525-6531 (1992).
- M.J. Edirisinghe, and J.R.G. Evans, "Rheology of Ceramic Injection Moulding Formulations," *Inoue, Br. Ceram. Trans. J.*, **86**, 18-22 (1987).
- M.J. Edirisinghe and J.R.G. Evans, "Properties of Ceramic Injection Moulding Formulations I. Melt Rheology," *J. Mater. Sci.*, **22**, 269-77 (1987).
- James S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," p. 129
- I.E. Pinwill, M.J. Edirisinghe, and M.J. Bevis, "Development of Temperature Heating Rate Diagrams for the Pyrolytic Removal of Binder Used for Powder Injection Molding," *Journal of Materials Science*, **27**, 4381-4388 (1992).
- J.A. Mangels and R.M. Williams, "Injection Molding Ceramics to High Green Densities," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**(5), 601-606 (1983).