

## 다양한 방식의 등통로각압축공정으로 가공된 Poly(lactic acid) 시편들의 열 및 기계적 물성

류옥연 · 정시인 · 최호석<sup>†</sup> · 오준택\* · 김종국\*\*\*

충남대학교 바이오응용화학과  
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220

\*(주)에네트

320-711 충남 논산시 내동 26

\*\*건양대학교 환경화학공학과

320-711 충남 논산시 내동 26

(2010년 8월 30일 접수, 2010년 9월 27일 채택)

## Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) Specimens Fabricated by Various Equal-channel Angular Extrusion Processes

Xuyan Liu, Si-In Jung, Ho-Suk Choi<sup>†</sup>, Jun-Taek Oh\* and Jong-Kuk Kim\*\*\*

School of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University,  
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*ENET Co., B105, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan-si, Chungnam 320-711, Korea

\*\*Department of Environmental Chemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan-si, Chungnam 320-711, Korea  
(Received 30 August 2010; accepted 27 September 2010)

### 요 약

다양한 방식의 등통로각압축공정으로 생분해성 고분자인 폴리젓산수지 시편을 가공하여 각 공정 방식에 따른 시편들의 열 및 기계적 물성의 변화를 조사하였다. 각각 A, BC, C 세 가지의 시편 재 주입 방식과 1, 2, 4의 가공 횟수를 조합한 7개의 시편들을 제작하고, 각 시편의 녹는점, 열분해온도와 같은 열물성을 시차주사열량분석기와 열무게분석기를 사용하여 측정하였다. 시편의 응력변형의 변화를 경도 시험기를 사용하여 측정하고, 각 시편 절단면의 내부 미세구조를 주사전 자현미경을 사용하여 관찰하였다. 관찰된 내부 미세구조는 경도시험결과를 설명하는데 정성적인 뒷받침이 되었다. 그 결과 PLA-P2A의 내부 미세 구조가 가장 치밀하고 촘촘히 겹쳐져 있음으로 인하여 내부 응력변형도 가장 많이 관찰되었다.

**Abstract** – We fabricated rod-like poly(lactic acid)(PLA) specimens through applying various methods of equal-channel angular extrusion(ECAE) process and investigated the change of thermal and mechanical properties of specimens before and after each ECAE process. Combining three re-injection routes(A, BC, and C) and three pass counts(1, 2 and 4) allowed us to fabricate 7 different PLA specimens. Thermal properties of each specimen were measured by both differential scanning calorimeter and thermo-gravimetric analyzer. Shear strains of each specimen with respect to applied loads were measured by indentation hardness tester. Field emission scanning electron microscopy was used to observe internal microstructure of cross-section of each specimen. The observed microstructures qualitatively supported the explanation of hardness test results. Among 7 specimens, PLA-P2A showed the biggest shear strain probably due to its dense microstructure.

**Key words:** Equal-Channel Angular Extrusion, Poly(lactic acid), DSC, TGA, Hardness Test

### 1. 서 론

최근 들어 생분해성 고분자는 환경 친화적인 특성으로 인하여 생체소재, 생활용품 및 포장재 등으로 널리 사용되며 그 중요성을 더

하고 있다. 이중에서 Poly(lactic acid)(PLA)는 생분해성과 같은 친환경적인 특성뿐만 아니라 기계적 특성, 열안정성 등이 우수하여 산업적인 수요가 증가하고 있으며 이로 인하여 수지의 생산가격도 급속히 감소하는 추세를 보이고 있다. 이러한 가격의 하락으로 최근에는 접시, 칼 및 수저와 같은 일회용 제품으로도 그 용도를 확대하고 있다. 그러나, PLA의 물성이 stiff하여 필름으로 가공하는데 적용할 경우 가공에서 다소 제약이 있으며, 가공 후 제품의 toughness도 부족

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

\*이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

하여 포장용 필름으로 그 용도를 확대하는데 다소 제약을 받고 있다.

생분해성 고분자 수지의 산업적 용도를 다양화하기 위해서는 물성향상을 위한 가공 방법의 개선 또는 새로운 가공방법의 개발이 필요하다. 그러나, 현재까지 생분해성 고분자 수지의 경우, 등방성 분자구조계의 연구에 대부분의 노력이 집중되고 있고[1], 분자의 배향성이 소재의 물성에 미치는 영향에 대해서는 알려진 바가 많지 않다. 특히 생분해성 소재의 충격강도에 미치는 분자 배향성의 영향을 조사하는 것이 필요하다. 앞서 언급한 것처럼 PLA의 경우 생체적합성과 생분해성이 우수하지만 제품화를 위한 물성(toughness)이 다소 불충분하여[2-4], 가공방법의 개선을 위한 기초연구가 꾸준히 진행되고 있다.

등통로각압축(ECAE) 공정은 Segal[5]에 의해 비교적 최근에 개발되었으며, 금속 소재의 미세구조를 조절하는 기술로 널리 연구 및 개발되었다. 기존의 다른 가공공정과는 달리 ECAE는 경제적이며 쉽게 기존 소재의 미세구조를 조절하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 혁신적인 기술로써, 특히 가공과정에서 시편의 단면적을 변화시키지 않으면서 내부에 큰 플라스틱 변형을 유도하여 금속 소재의 내부 나노구조를 변형시켜 순수 금속이나 합금에 특이한 기계적 또는 물리적 특성을 부여할 수 있는 기술이다. 순수 금속이나 합금들과는 달리 고분자 소재는 무정형의 내부구조를 갖고 있어서 ECAE 공정을 고분자에 적용할 경우 그 효과가 다소 미미할 것으로 판단되어 이 분야의 연구가 상대적으로 취약한 것으로 보고되고 있다. 그러나 최근 들어 brittle한 특성의 고분자들에 ECAE 공정을 적용하여 ECAE 공정이 fracture toughness에 미치는 영향을 조사한 연구들이 점차로 보고되고 있다[6-9]. 따라서, 본 연구에서는 ECAE 공정을 생분해성 고분자인 PLA의 가공에 적용하여 다양한 ECAE 공정 방식에 따른 PLA 시편의 물성 변화를 조사하고자 한다. 이를 통하여 앞서 언급한 것처럼 다소 stiff한 특성을 갖고 있는 PLA의 가공성 및 내구성 향상의 가능성을 탐색하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 장치 및 재료

ECAE 장치 및 사출단면의 사진을 각각 Fig. 1(a)와 (b)에 도시하였다. 미리 제작된 PLA 시편을 ECAE 다이를 통하여 사출하기 위해서 수압으로 가동되는 피스톤(MTS 810, load frame model 63 312.31, Shin Meung Co., Korea)을 사용하였고, 플런저(plunger)와 다이간의 마찰을 최소화하여 원활한 가공이 되도록 윤활제(80208, Permatex Industrial, USA)를 사용하였다. 한편 실험에 사용된 시편은 설치된 실험용 ECAE 틀(die)에 맞도록 PLA 수지(UNIC Technology Ltd., Suzhou, China)를 6×6×55 mm의 크기로 성형 가공하여 사용하였다.

### 2-2. ECAE 공정

ECAE 공정은 Fig. 2(a)에서 보여준 것처럼 상당히 단순한 공정이다. 공정의 조업온도는 65~75 °C로 설정하였으며, 다이의 분할 각도는 직각으로 고정하였다. ECAE 공정에 대한 실험 절차는 Fig. 2(a)와 (b)에 도시하였다. 1 pass 공정의 경우는 Fig. 2(a)에서 보는 것처럼 시편을 수직의 채널에 놓고 압력 P로 가하여 같은 단면적을 갖고 있는 수평의 채널로 시편을 이동하여 성형한다. Fig. 2(b)에서 보는 것처럼 재사출시 시편을 1 pass와 동일하게 주입하는 route A 공정,

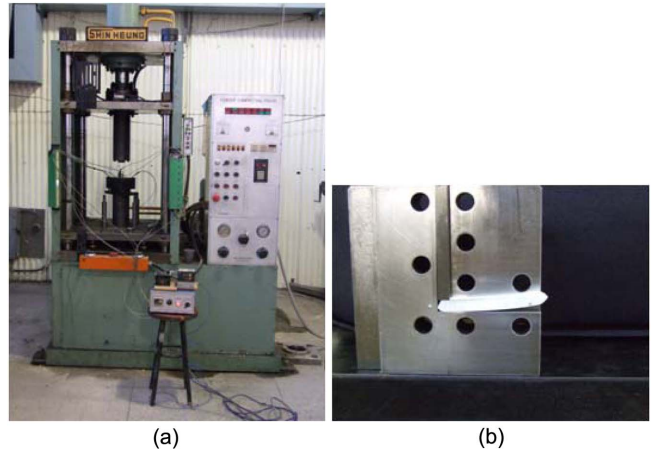


Fig. 1. Experimental apparatus of equal channel angular extrusion process; (a)overall setup, (b)cross section of angular die.

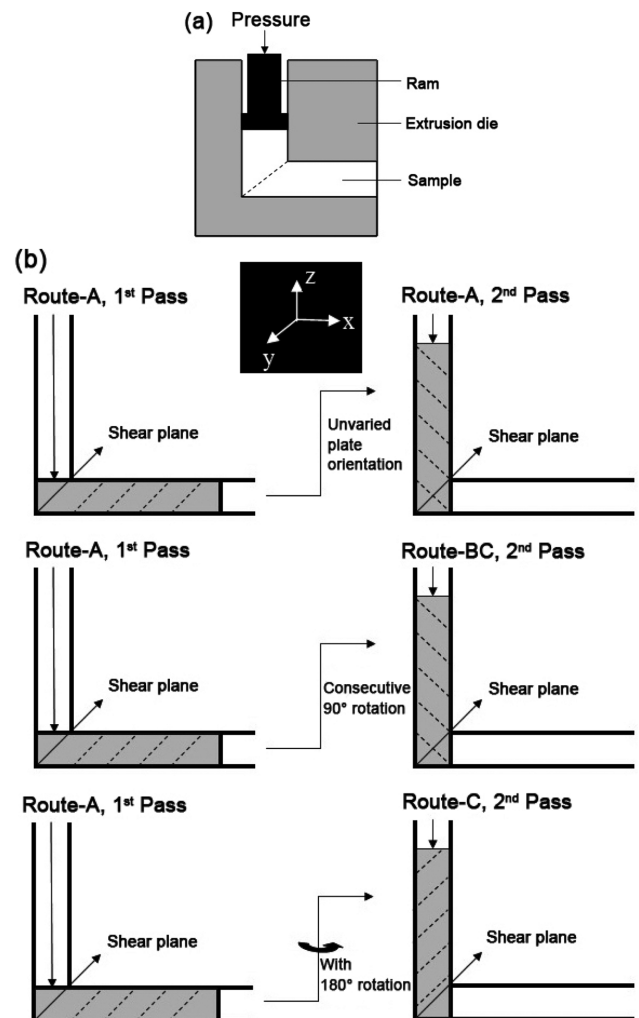


Fig. 2. (a)Schematic diagram of ECAE, (b)Schematic diagrams showing route-A,route-BC and route-C processes.

재사출시 시편을 반경방향으로 90° 회전하여 주입하는 route BC 공정, 재사출시 시편을 반경방향으로 180° 회전하여 주입하는 route C 공정을 적용하여 시편들을 각각 가공하였고, 각 시편들은 각 공정의 적용에 따른 시편의 물성 변화를 분석하는데 사용하였다.

### 2-3. 열분석

가공 전후 시편들의 열물성의 변화를 측정하기 위하여 시차주사 열용량기(DSC-60, Shimadzu, Japan)와 열무게분석기(TGA2050, TA instruments, USA)를 사용하였다. 분석을 위한 온도의 범위는 25~400 °C이며, 가열속도는 10 °C/min이고, N<sub>2</sub> 가스 분위기에서 측정하였다.

### 2-4. 기계적 특성 분석

가공 전후 시편의 기계적 강도의 변화를 측정하기 위하여 경도시험기(NanoTest 600, Micro Materials Ltd, USA)를 사용하여 경도시험(indentation hardness test)을 수행하였다. 경도시험은 언제나 최종 사출 시편(Fig. 1의 (b))의 상부 가운데 부분에서 수행하였다.

### 2-5. PLA 시편의 단면 관찰

가공 전후 시편의 횡단면의 관찰을 위하여 가공 전후의 시편들을 반경방향으로 절단한 후, 주사 전자 현미경(JSM-7000F, JEOL, Japan)을 통하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. ECAE가 시편의 형상 변화에 미치는 영향

ECAE 공정의 가장 큰 장점은 공정 전후에 시편의 단면적의 변화가 없다는 점이다. 따라서, 1차 공정 수행 후에도 연속적으로 추가적인 공정 수행이 가능하며, 특히 추가 공정에서 반경방향으로 시편을 회전한 후 공정을 수행하면, 시편 내부에 다양한 미세구조를 생성할 수 있는 장점이 있다. 두 채널은 같은 단면을 갖고 있기 때문에 이송 과정에서 단순한 전단응력만을 받게 되어, 그 결과 사출 후에도 거의 같은 크기와 모양의 시편을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다. 따라서, Fig. 2(b)에서 보는 것처럼 시편은 1 pass 이후에 여러 번의 재사출이 가능할 뿐만 아니라 2 pass에서 시편을 반경 방향으로 회전시킬 수 있어서 다양한 응력변형을 시편 내부로 분산시킬 수 있다. 이때 기본적인 세 가지 방법들(route A, route BC, route C)이 시편 내부의 다양한 응력변형을 위하여 사용되고 있다[10]. Fig. 3은 ECAE 전후에 시편의 형상의 변화를 각 공정별로 도시한 그림이다. 앞서 설명한 route A, route BC와 route C를 이용한 공정들을 통해 가공된 최종 시편들의 모양에서 차이점을 발견할 수 있었다. 세 가지 공정으로 가공된 시편들의 변형 정도를 비교해 보면, PLA-P4-routeA > PLA-P4-route C > PLA-P4-route BC의 순서로 변형 정도에서 차이를 보여주었다. 여기서, P4는 4회 pass를 수행한 시편을 의미한다.

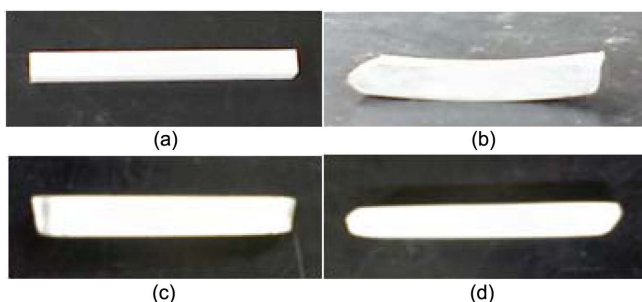


Fig. 3. Real deformation images of PLA specimens; (a)original PLA, (b) one keen-edged PLA-P4-route A, (c)two keen-edged PLA-P4-route BC, (d)no keen-edged PLA-P4-route C.

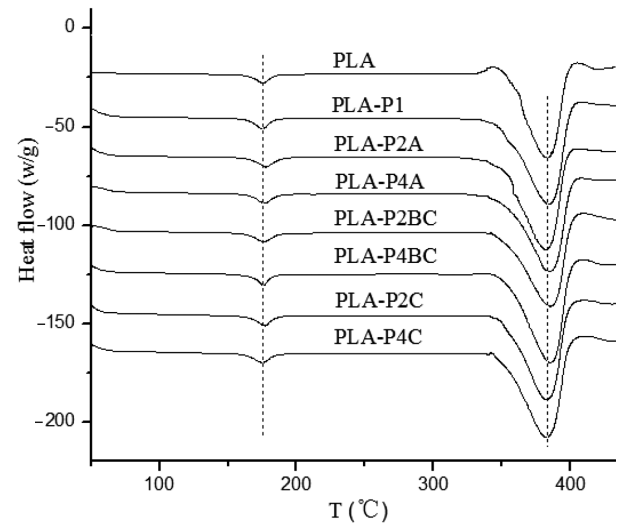


Fig. 4. DSC diagram of PLA specimens.

PLA-P4-routeA 시편의 경우, 같은 방향으로 4회 연속 ECAE를 수행함으로써 매 공정마다 분자의 배향성이 시편 내부에 축적되어 최종 시편은 매우 높은 분자 배향성을 갖게 되며, 그 결과로 시편의 변형을 가장 현저히 보여주었다. PLA-P4-route BC 시편의 경우, 매 공정 pass에서 시편을 반경방향으로 90°로 회전한 후 주입함으로써 4회의 pass 후에는 시편의 겉보기 변형이 가장 적게 나타났다. PLA-P4-routeC 시편의 경우, 매 짝수 공정 pass에서 시편을 반경방향으로 180°로 회전한 후 주입함으로써, 홀수 번째 pass에서는 고분자 사슬의 배향이 이루어지고, 짝수 번째에서는 반대 방향으로 분자 배향이 이루어지게 되어, 미세구조 변형은 시편 내부에 축적되지만, 전체 모양은 매 짝수 공정에서 회복되어 중간 정도의 변형을 보여주었다.

### 3-2. 열분석 결과

Fig. 4는 시차주사열용량기를 사용하여 원 PLA 시편과 각 ECAE 공정 수행 후 시편들의 열물성의 변화를 측정하여 도시한 것이다. P1, P2, P4는 각 시편의 pass의 횟수를 나타내며, A, BC, C는 pass의 route를 의미한다. 그림에서 보는 것처럼 다양한 pass와 route의 조합으로 가공한 시편들의 녹는점과 열분해 온도는 큰 차이를 나타내지 않았다. Cui 등[11]은 Poly(DL-lactic acid) 시편으로 ECAE를 수행한 후 시차주사열용량분석을 통하여 시편의 유리전이온도를 측정한

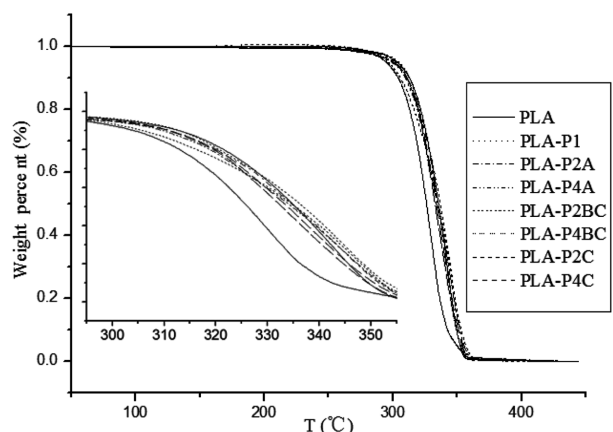


Fig. 5. TGA diagram of PLA specimens.

결과, 유리전이온도가 1 pass보다 2 pass에서 약 2 이상으로 상승한 것을 보고하였지만, 녹는점과 분해온도의 변화에 대해서는 데이터를 제시하지 않았다.

ECAE 공정이 PLA 시편의 열물성에 미치는 영향을 좀 더 알아보기 위하여 열무게분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5의 내부그림은 온도 범위 295~355 °C 부분을 확대한 그림이다. 분석 결과 시차주사열용량분석 결과와는 달리 ECAE를 수행한 시편들이 원 PLA 시편보다 약 10 °C 정도 분해온도가 증가함을 보여주었고, 미소한 차이지만 1 pass보다는 2 pass 이상이 더 높은 분해온도를 보여주었고, route A가 route BC나 C에 비하여 더 높은 분해온도를 보여주었다. 이는 ECAE 공정을 통하여 내부의 분자 배향성이 증가하여 열에 대한 저항성을 향상시킨 것으로 사료된다.

### 3-3. 기계적 특성 분석 결과

Iwahashi 등[12]은 분석 모델을 개발하여 ECAE 공정을 통해서 시편에 가해지는 플라스틱 응력변형을 평가하는데 사용하였다. 그 결과 ECAE 공정을 통하여 고분자 시편 내부에 분자 배향성을 향상시킬 수 있음을 보여주었다. 또한 ECAE 공정을 통하여 사출된 시편 내부에 균일하며 연속적인 분자 배향성을 도입할 수 있음이 알려졌다[13,14]. 하지만 이러한 분자 배향 방향에 수평한 방향으로 약한 판상이 형성되는 단점이 있음이 보고되고 있다[15]. 본 연구의 주목적은 다양한 ECAE를 통하여 유도된 내부 분자 구조의 비등방성이 PLA의 기계적물성에 어떻게 영향을 미치는지를 조사하고자 하는 것이다. 따라서, 본 연구에서는 앞서 설명한 다양한 방식으로 가공된 시편들의 기계적인 물성을 측정하기 위하여 가공된 시편들의 경도시험을 수행하여 Fig. 6에 함께 도시하였다. 그 결과 ECAE 가공 후의 시편들이 원 PLA 시편에 비하여 응력변형이 향상된 결과를 보여주었다. 동일한 하중 하에서 각 시편들의 응력변형을 비교한 결과, 원 PLA가 가장 변화가 작았고, PLA-P2A가 가장 큰 응력변형을 보여주었다. Route-A 시편들의 경우에는 PLA-P2A > PLA-P4A > PLA-P1 > PLA의 순서이고, route-BC 시편들의 경우에는 PLA-P2BC > PLA-P4BC > PLA-P1 > PLA의 순서이고, route-C 시편들의 경우 PLA-P2C > PLA-P4C > PLA-P1 > PLA의 순서이었다. 모든 경우에서 1 pass보다는 2 pass 이상이 더 높은 응력변형을 보여주었고, 특이하게 2 pass가 모든 route에서 4 pass보다는 더 높은 응력변형을 보여주었다. 특

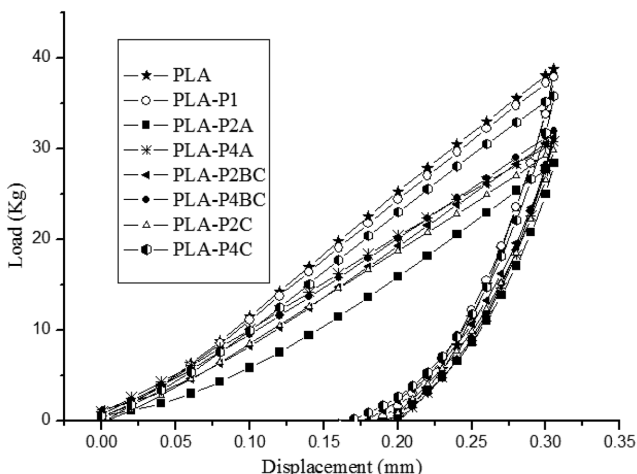


Fig. 6. Measured indentation load vs. indenter displacement relationship.

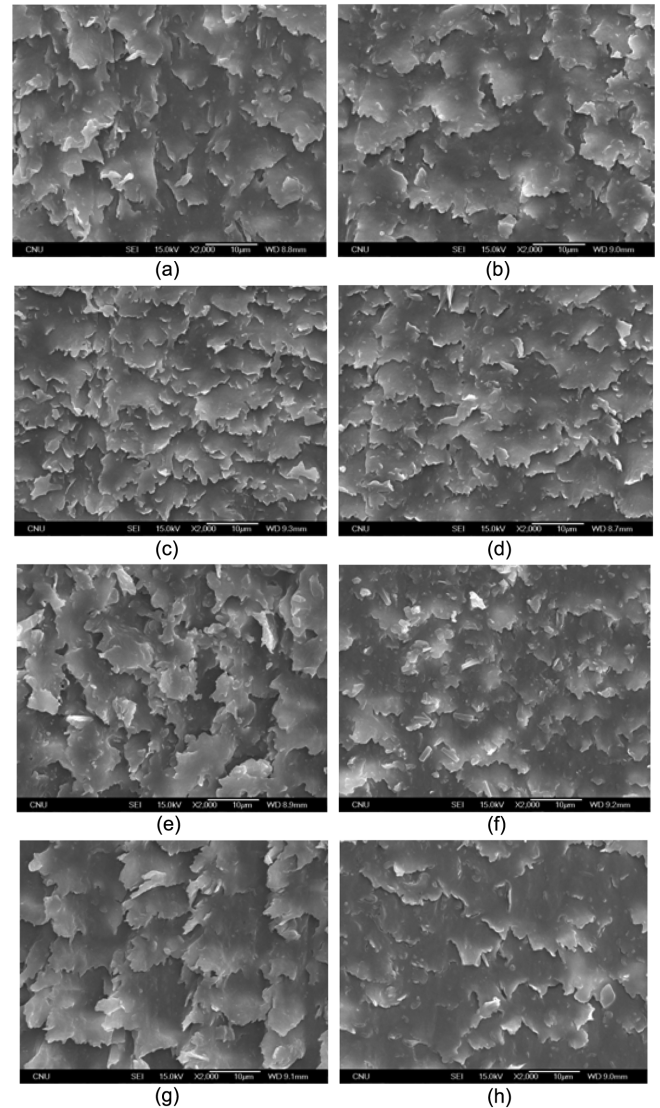


Fig. 7. FE-SEM images of PLA which has been processed for different ECAE passes. (a)PLA, (b)PLA-P1, (c)PLA-P2A, (d)PLA-P2BC, (e)PLA-P2C, (f)PLA-P4A, (g)PLA-P4BC, (h)PLA-P4C.

히 route-A 시편에서 그 차이가 현저하였고, 그 다음으로 route-C 시편에서 현저한 차이가 나타났고, route-BC의 경우에는 그 차이가 미미하였다.

### 3-4. PLA 시편의 단면 관찰 결과

경도시험에서 측정한 결과를 해석하기 위하여 각 시편의 절단면의 내부 구조를 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 7(a)~(h)에 도시하였다. 먼저 원 PLA 시편(a)들은 PLA bead들을 압착하여 성형하였기 때문에 그 단면도 2차원적인 판상의 내부 미세 구조를 보여주었고, 다소 무작위적으로 배열된 구조를 보여주었다. PLA-P1(b)의 경우는 PLA보다는 다소 넓은 판상의 구조를 보여주었다. 이는 ECAE를 경험하며 시편의 내부 미세구조가 전단응력에 의하여 배향성을 나타낸 결과로 사료된다. 그러나 내부 미세 구조체의 밀도는 원 PLA 시편과 크게 차이가 나지 않았다. 이러한 구조의 결과로 내부 응력변형도 원 PLA 시편과 큰 차이가 나지 않은 것으로 사료된다. PLA-P2A(c)의 경우는 가장 조밀한 판상 구조가 촘촘히 겹쳐져 있는 구조

를 보여주고 있고, PLA-P4A(f)의 경우는 조밀도는 PLA-P2A와 비슷하지만 깨어진 파편들이 다수 관찰되었다. 전체 시편들 중에서 PLA-P2A의 내부 미세 구조가 가장 치밀하며 촘촘히 겹쳐져 있음으로 인하여 내부 응력변형도 가장 많이 이루어진 것으로 사료된다. PLA-P4A의 경우, 과도한 응력변형의 결과로 내부구조가 일부 파손되어 오히려 응력변형이 감퇴하는 것으로 사료된다. PLA-P2BC(d)의 경우 다소 넓은 판상 구조를 보여주었지만, PLA-P4BC(g)의 경우는 판상구조체가 격자형으로 배열된 구조를 나타내었다. 이는 route-BC의 경우, 매번의 사출공정마다 반경방향으로 시편을 직각으로 돌려줌으로써 PLA-P4BC의 경우 모든 면이 응력을 받게 되어 그 결과로써 다소 규칙적인 격자형의 내부 미세 구조가 형성되었기 때문으로 사료된다. PLA-P2C(e)의 경우는 판상구조가 다소 무작위적으로 흐트러진 구조를 보여주었고, PLA-P4C(h)의 경우는 연결된 넓은 판상구조를 보여주었다. Route-C로 가공한 시편들은 매 짝수 번마다 반경방향으로 180° 회전하여 가공하기 때문에 PLA-P2C의 경우에는 배향된 분자 구조가 역으로 회복되어 판상구조가 다소 무작위적으로 흐트러진 것으로 사료된다. 그러나 응력변형은 PLA-P2A 다음으로 큰 값을 보여주었다. 이는 전체 모양은 매 짝수 공정에서 회복되어 다소 무작위적으로 흐트러진 변형을 보여주지만, 미세구조 변형은 시편 내부에 축적되어 시편의 응력변형에 영향을 주기 때문으로 사료된다. 한편 PLA-P4C의 경우는 PLA-P2C를 route-A와 route-C를 거침으로써 다시 배향과 역배향을 반복한 것으로 그 결과 오히려 응력변형이 처음상태로 회복되는 현상을 보여주었고, 내부 미세 구조 또한 넓은 판상의 구조를 보여주며 PLA-P1의 내부 미세구조와 유사한 구조체를 형성하였다.

#### 4. 결 론

다양한 방법으로 ECAE 공정을 PLA에 적용하여 PLA의 물성 변화를 조사하였다. 먼저 PLA 시편을 route-A, route-BC, route-C의 세 가지 방식으로 가공하여 그 형상의 변화를 관찰한 결과 PLA-P4-routeA > PLA-P4-route C > PLA-P4-route BC의 순서로 변형 정도에서 차이를 보여주었다. 시차주사열용량분석에서는 ECAE 공정이 PLA의 녹는점과 열분해온도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었지만 열중량분석에서는 ECAE를 수행한 시편들이 원 PLA 시편보다 열에 대한 저항성이 향상된 것으로 관찰되었다. 한편, ECAE 공정 방식과 pass 수의 변화에 따른 응력변형을 관찰한 결과 route-A가 타 공정 방식보다는 큰 응력변형을 보여주었고, 2-pass가 가장 큰 응력변형을 보여주었다. 결과적으로 PLA-P2A 시편이 현저히 큰 응력변형을 보여주었고, 이는 PLA-P2A의 내부 미세 구조가 가장 치밀하며 촘촘히 겹쳐져 있음으로 인하여 내부 응력변형도 가장 많이 이루어진 것으로 사료된다. 따라서, ECAE 공정은 PLA의 유연성을 향상시킴으로써 PLA의 stiffness로 인한 가공성 및 내구성 문제를 부분적으로 개선할 수 있는 방안으로 사료된다.

#### 감 사

본 논문은 유승곤 교수님 정년기념논문으로 제출합니다. 본 논문은 2008년도 중소기업청지원 기업부설연구소 업그레이드지원사업

(과제관리번호 2009-0434)의 지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

- Perkins, W. G., "Polymer Toughness and Impact Resistance," *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 2445-2460(1999).
- Huang, D. D. and Williams, J. G., "Comments on Fracture Toughness of Impact Modified Polymers based on the J-integral," *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1341-1344(1990).
- Sue, H. J. and Wang, K. J., "Impact Fracture Mechanisms Investigation of MICA-filled Polyurethane/urea Rim Composites," *J. Polym. Res.*, **2**, 163-170(1995).
- Sue, H. J. and Yee, A. F., "Study of Fracture Mechanisms of Multiphase Polymers using the Double-notch Four-point-bending Method," *J. Mater. Sci.*, **28**, 2975-2980(1993).
- Segal, V. M., "Materials Processing by Simple Shear," *Mater. Sci. Eng.*, **A197**, 157-164(1995).
- Xia, Z., Sue, H.-J. and Hsieh, A. J., "Impact Fracture Behavior of Molecularly Oriented Polycarbonate Sheets," *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2060-2066(2001).
- Xia, Z., Sue, H.-J., Hsieh, A. J. and Huang, J. W.-L., "Dynamic Mechanical Behavior of Oriented Semicrystalline Polyethylene Terephthalate," *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **39**, 1394-1403(2001).
- Weon, J. I., Creasy, T. S., Sue, H.-J. and Hsieh, A. J., "Mechanical Behavior of Polymethylmethacrylate With Molecules Oriented via Simple Shear," *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 314-324(2005).
- Weon, J. I., Xia, Z.-Y. and Sue, H.-J., "Morphological Characterization of Nylon-6 Nanocomposite Following a Large-Scale Simple Shear Process," *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **43**, 3555-3566(2005).
- Nakashima, K., Horita, Z., Nemoto, M. and Langdon, T. G., "Development of a Multi-pass Facility for Equal-channel Angular Pressing to High Total Strains," *Mater. Sci. Eng.*, **A281**, 82-87(2000).
- Cui, H., Zhang, L., Gong, J., Ma, Y. and Ying, W., "Reinforcement of Biodegradable Poly(DL-lactic acid) Materials by Equal-channel Angular Extrusion," *Macromol. Symp.*, **242**, 55-59(2006).
- Iwahashi, Y., Wang, J., Horita, Z., Nemoto, M. and Langdon, T. G., "Principle of Equal-channel Angular Pressing for the Processing of Ultra-fine Grained Materials," *Scripta Mater.*, **35**, 143-146(1996).
- Segal, V. M., Hartwig, K. T. and Goforth, R. E., "In situ Composites Processed by Simple Shear," *Mater. Sci. Eng.*, **224**, 107-115(1997).
- Ferrasse, S., Segal, V. M., Hartwig, K. T. and Goforth, R. E., "Microstructure and Properties of Copper and Aluminum Alloy 3003 heavily worked by equal channel angular extrusion," *Metall. Mater. Trans.*, **28**, 1047-1057(1997).
- Segal, V. M., "Equal Channel Angular Extrusion: from Macro-mechanics to Structure Formation," *Mater. Sci. Eng.*, **271**, 322-333(1999).