

Flexural Strength and Dielectric Properties of in-situ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BN}$ Composite Ceramics

Hyun Min Lee, Seung Jun Lee*, Seungsu Baek*, and Do Kyung Kim[†]

Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon 305-701, Korea

*Agency for Defense Development (ADD), Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received August 13, 2014; Revised August 29, 2014; Accepted August 30, 2014)

반응소결된 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BN}$ 복합체의 기계적 강도 및 유전물성에 관한 연구

이현민 · 이승준* · 백승수* · 김도경[†]

한국과학기술원 (KAIST)

*국방과학연구소

(2014년 8월 13일 접수 ; 2014년 8월 29일 수정 ; 2014년 8월 30일 채택)

ABSTRACT

Silicon nitride (Si_3N_4) is regarded as one of the most promising materials for high temperature structural applications due to its excellent mechanical properties at both room and elevated temperatures. However, one high-temperature Si_3N_4 material intended for use in radomes has a relatively high dielectric constant of 7.9 - 8.2 at 8 - 10 GHz. In order to reduce the dielectric constant of the Si_3N_4 , an in-situ reaction process was used to fabricate $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BN}$ composites. In the present study, an in-situ reaction between B_2O_3 and Si_3N_4 , with or without addition of BN in the starting powder mixture, was used to form the composite. The in-situ reaction process resulted in the uniform distribution of the constituents making up the composite ceramic, and resulted in good flexural strength and dielectric constant. The composite was produced by pressure-less sintering and hot-pressing at 1650°C in a nitrogen atmosphere. Microstructure, flexural strength, and dielectric properties of the composites were evaluated with respect to their compositions and sintering processes. The highest flexural strength (193 MPa) and lowest dielectric constant (5.4) was obtained for the hot-pressed composites. The strength of these $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BN}$ composites decreased with increasing BN content.

Key words : Si_3N_4 , Porous ceramic, In-situ reaction, Dielectric property

1. 서 론

레이돔은 초음속의 고온, 고속 환경에서 사용되는 마이크로파 투과창으로서, 사용되는 전파 투과성 물질은 높은 녹는점, 내산화성, 우수한 기계적 특성, 낮은 유전상수 등의 특성을 요구한다. 특히 레이돔에 사용되는 물질은 기본적으로 내부의 안테나를 보호하고 안테나의 전자파 신호를 왜곡 및 손실 없이 전달하여야 한다. 유전상수 값이 낮을수록 전파 투과율이 높아져 레이돔 두께를 두껍게 설계할 수 가 있어, 레이돔 운용 조건 (고온, 진동, 입자 침식 등)에서 기계적 신뢰성을 확보할 수 있다.¹⁾ 이러한 특성 조건에 부합하는 재료로 현재까지 알려지고 적용되고 있는 세라믹 물질로는 Si_3N_4 , Al_2O_3 , SiO_2 , BN 등이 있는데, SiO_2 와 BN은 저 유전상수 값을 가지는 (4.0-4.2) 장점

이 있으나, 상대적으로 낮은 강도와 기공에 의한 빗방울 침식에 대한 낮은 저항성을 보여 단독으로 쓰이기에는 초음속의 고속 환경에서는 정상 기능을 내지 못하는 단점이 있다. 반면, 질화규소 (Si_3N_4) 세라믹스는 높은 열충격 저항성, 고온 고강도, 내산화성 등의 장점이 있어 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 Si_3N_4 는 상대적으로 높은 유전상수 값 (5.6-5.8 for reactive sintered Si_3N_4 , 7.9 - 8.2 for hot-pressed Si_3N_4 at 8-10 GHz)을 가져 레이돔 물질로 사용하는 데에 한계를 보인다.²⁻⁴⁾ Si_3N_4 의 유전상수를 효과적으로 낮추는 방법으로는 크게 두 가지 방법이 있는데, 첫째로는 재료의 미세구조나 기공도를 조절하는 것이고,⁵⁻¹¹⁾ 두번째로는 silicon dioxide(SiO_2)/ Si_3N_4 , boron nitride(BN)/ Si_3N_4 세라믹스 복합체와 같이 저 유전상수 값을 가지는 물질과의 복합체를 형성하는 방법이다.⁸⁻¹⁵⁾ 본 연구에서는 저밀도, 낮은 유전상수, 높은 기계적 강도를 얻기 위해 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BN}$ 복합체를 제조하였고 기계적, 유전적 특성을 분석하였다.

세라믹 복합체를 제조함에 있어서, 주로 초기 이차상

[†]Corresponding author : Do Kyung Kim

E-mail : dkkim@kaist.ac.kr

Tel : +82-42-350-4118 Fax : +82-42-350-3310

(second phase) 입자의 미세구조, 분포도 (distribution), 균일도 (homogeneity) 등이 복합체의 특성을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 입자강화 복합재료는 주로 초기 분말의 물리적 혼합 후 소결 공정을 통해 제조하는 방법을 이용하나, 이 방법에서는 이차상의 분포도와 균일도는 초기 입자의 모양, 크기에 의존하고 혼합 공정에 따라 달라지게 된다. 반면 in-situ reaction을 이용하여 복합체를 제조하면, 미세하고 균일하게 혼합된 미세구조의 복합체를 얻을 수 있어 일반적인 물리적 혼합 방식으로 얻은 복합체보다 우수한 고온안정성, 높은 기계적 강도 등의 특성을 기대할 수 있다. 육방정계의 BN (h-BN)을 미세한 입자 크기로 골고루 분포시켜 균일도 높은 복합체를 제조하는 in-situ 합성법에 관한 연구도 보고되고 있다. Si₃N₄ + B₂O₃, AlN + B₂O₃ 또는 Si₃N₄ + AlN + B₂O₃ 등의 반응을 통해 제조된 SiO₂/BN, Al₂O₃/BN, mullite/BN 복합체가 보고되었다.¹⁶⁻²⁰

따라서, 본 연구에서는 레이돔 물질로 사용할 Si₃N₄-SiO₂-BN 복합체 제조를 위한 연구로 Si₃N₄와 B₂O₃ 간의 in-situ 합성법 (식 (1))에 의한 균일도 높은 세라믹 복합소재의 제조에 관한 연구를 수행하였다.



In-situ 합성법에 의해 제조된 소결체의 상분석, 기계적 굽힘강도, 유전물성, 미세구조 등의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

출발물질로는 α -Si₃N₄ (E-10 grade, Ube Industries, Ube, Japan), B₂O₃ (Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, WI), BN (Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, WI)을 사용하였고, 2 wt%의 Al₂O₃ (Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, WI), 5 wt%의 Y₂O₃ (Alfa Aesar, Massachusetts, MA)을 소결 첨가제로 사용하였다. 소결 첨가제 Y₂O₃와 Al₂O₃은 Si₃N₄ 표면에 존재하는 SiO₂가 반응하여 1550도의 온도에서부터 액상을 형성해 액상 소결을 유도하는 것으로 알려져 있고, Y₂O₃와 Al₂O₃의 소결 첨가제 사용시 우수한 소결성을 보인 많은 연구가 있다.^{21,22} Si₃N₄와 B₂O₃의 초기 분말의 비율은 식 (1)에 따라, 50.18 wt%의 Si₃N₄와 49.82 wt%의 B₂O₃를 사용하였고 (SNI), 생성물의 BN 양을 조절하기 위해, 20 vol%의 BN 분말을 추가로 첨가한 두번째 조성 (SNI-20BN)의 두 종류의 배치를 준비하였다. 두 배치는 2-propanol, 질화규소 불, 폴리에틸렌 용기를 이용하여 24시간 동안 불 밀링하였고, 혼합된 슬러리는 hot-plate 위에서 교반 시키면서 건조하였다. 건조된 분말은 75 μm 크기의 매쉬를 이용해 체거름 (sieving)을 진행하였고, disk형 금속제 금형을 이용하여 100 MPa의 압력으로

로 일축 가압 후 200 MPa의 압력으로 냉간정수압성형 (CIP)하였다. 성형된 disk형 시편을 흑연 도가니에 넣고 1:1 비율의 BN/Si₃N₄의 bed powder로 충진하여 흑연로에서 가열하였다. 승온속도는 분당 10도의 속도로 1650도의 온도에서 2시간 동안 1기압의 질소 분위기에서 상압 소결을 진행하였다. 또한, 소결된 샘플 내에 존재하는 기공도에 의한 재료의 유전물성 및 기계적 강도의 영향을 최소화 하기 위해, 20 MPa의 일축가압을 주는 고온가압 소결 (hot-press)도 함께 진행하였다.

소결체의 밀도는 Archimedes법으로 측정하였고, 미세구조는 scanning electron microscopy (FE-SEM; Philips XL 30 FEG, Eindhoven, The Netherlands)를 통해 관찰하였다. 또한, X-ray diffractometer (XRD Rigaku, D/MAX-IIIC X-ray diffractometer, Tokyo, Japan), CuK α radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ at 40 kV and 45 mA)로 소결체의 상분석을 하였고, Si₃N₄의 $\alpha : \beta$ 비율은 Gazzara's equation을 이용하여 계산하였다.²³ 굽힘강도시험을 위해 소결체를 초고속 다이아몬드 절단기를 이용하여 2.0 mm \times 2.7 mm \times 4 mm의 바형태로 절단하고 절단 중 생긴 edge의 결함 (flaw)은 연마 및 모따기작업으로 제거하였다. 이렇게 얻어진 굽힘강도용 시편을 microload test system (R&B, Korea)을 이용해 측정하였고, span 길이는 15 mm, cross head 속도는 분당 0.5 mm으로 시험을 진행하였다.

소결체의 유전물성은 vector network analyzer (HP 8510C) 장비로 12.4 - 18.0 GHz (Ku-band) 주파수 대역에서 rectangle waveguide technique의 TE₁₀ mode로 scattering parameter를 측정하여 물질 분석 package program (Agilent 85071E)으로 계산하여 유전물성 값을 얻었다. Fig. 1의 도파관 내부에 시편을 위치시킨 후, I, II, III의 구간에 걸린 TE₁₀ Mode의 전기장을 각각 수식으로 정의 한 후 2-

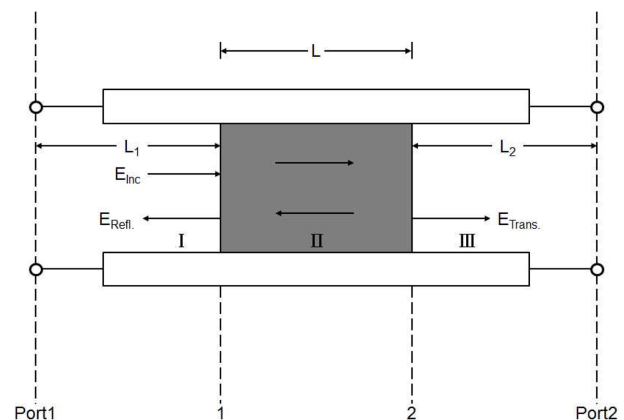


Fig. 1. Schematic of the dielectric measurement. A dielectric sample in a transmission line and the incident and reflected electric field distributions in the regions I, II, and III. Port 1 and port 2 denote calibration reference plane positions.

port 장치에서 측정된 S-parameter를 식 (2), (3), (4)을 이용해 유전율을 계산하였다.

$$|S_{11}| = \left| \frac{\Gamma(1-z^2)}{1-z^2\Gamma^2} \right|, \quad |S_{21}| = \left| \frac{z(1-\Gamma^2)}{1-z^2\Gamma^2} \right| \quad (2)$$

$$S_{21}S_{12} - S_{11}S_{22} = \exp[(-2\gamma_0)(L_{air} - L)] \frac{z^2 - \Gamma^2}{1 - z^2\Gamma^2} \quad (3)$$

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r L \lambda_c^2} \left[\frac{1}{2\pi L} \ln \left(\frac{1}{z_1} \right) \right]^2 \quad (4)$$

Ku band 대역에서 유전물성 측정 시편은 15.96 mm (width) × 7.9 mm (length) × 2.0 mm (thickness)로 가공하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

질소 분위기하에서 1650도에서 2시간 소결한 두 조성 SNI, SNI-20BN의 밀도를 Table 1에 나타내었다. 상압소결한 두 조성의 소결체 밀도는 1.62, 1.50 g.cm⁻³로 각각 나타났고, 고온 가압 소결한 시편의 조성은 각각 2.64, 2.59 g.cm⁻³로 보였다. 상압 소결한 시편의 경우 가압 소결한 시편 보다 약 60%의 상대밀도 값을 보인다. Si₃N₄에 BN의 양이 많아질수록 Si₃N₄의 소결성은 더 낮아지는 것으로 알려진 것과 동일하게 SNI 조성의 밀도가 SNI-20BN 조성보다 더 높은 값을 보였다.

SNI, SNI-20BN 조성의 소결체의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 두 조성에서 모두 α-Si₃N₄, β-Si₃N₄, h-BN 그리고 SiO₂ (Cristobalite)의 회절피크가 관찰되었다. BN상, β-Si₃N₄상의 XRD 최대 회절 피크가 약 27도의 회절각 (two theta)에서 서로 중첩되어 있지만, 다른 회절 피크 들의 매치를 보아 결정질의 Si₃N₄, SiO₂ 및 BN상을 확인할 수 있었다. 1650도의 온도에서 소결을 진행한 결과 소결체의 모상의 Si₃N₄은 대부분 α-Si₃N₄상과 소량의 β-Si₃N₄상으로 존재하였다. Fig. 2에서 BN상과 β-Si₃N₄상의 최대 회절 피크가 중첩되지만, 회절각 41도에서의 BN상의 회절 피크와 α-Si₃N₄상의 최대 회절 피크 (회절각 31도) 및 회절각 33.6도에서의 β-Si₃N₄상의 회절 피크를 비교해 보았을 때 SNI-20BN 조성에서의 BN의 회절 피크가 SNI 조성 보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다, 따라서 SNI-20BN 조성에서 상대적으로 많

은 BN이 존재하는 것을 X-선 회절 결과로부터 정성적으로 판단할 수 있다. 초기 분말인 Si₃N₄와 B₂O₃가 반응하여 식 (1)에 따라 SiO₂, BN을 생성하였고, 반응에 참여하지 않은 모상 Si₃N₄와 함께 Si₃N₄-SiO₂-BN 복합체가 제조 되었음을 확인할 수 있었다.

In-situ 반응에 의해 제조된 두 조성의 복합체의 굽힘강도 값은 3점-굽힘 시험으로 실험하였다. 굽힘강도는 각 5개의 시편을 측정하였고, 각 각의 실험 결과를 Fig. 3에 보였다. 상압 소결한 시편의 경우 SNI 조성이 39.6 MPa (±7.4), SNI-20BN 조성이 30.4 MPa (±3.9)의 강도 값을 보인 반면, 고온 가압 소결한 시편의 경우 SNI 조성은 194.1 MPa (±8.3), SNI-20BN 조성은 155.6 MPa (±13.8)의 강도 값을 보였다. 가압 소결한 시편의 경우 재료 내의 기공도를 최소화 하여, Si₃N₄-SiO₂-BN 복합체의 조성

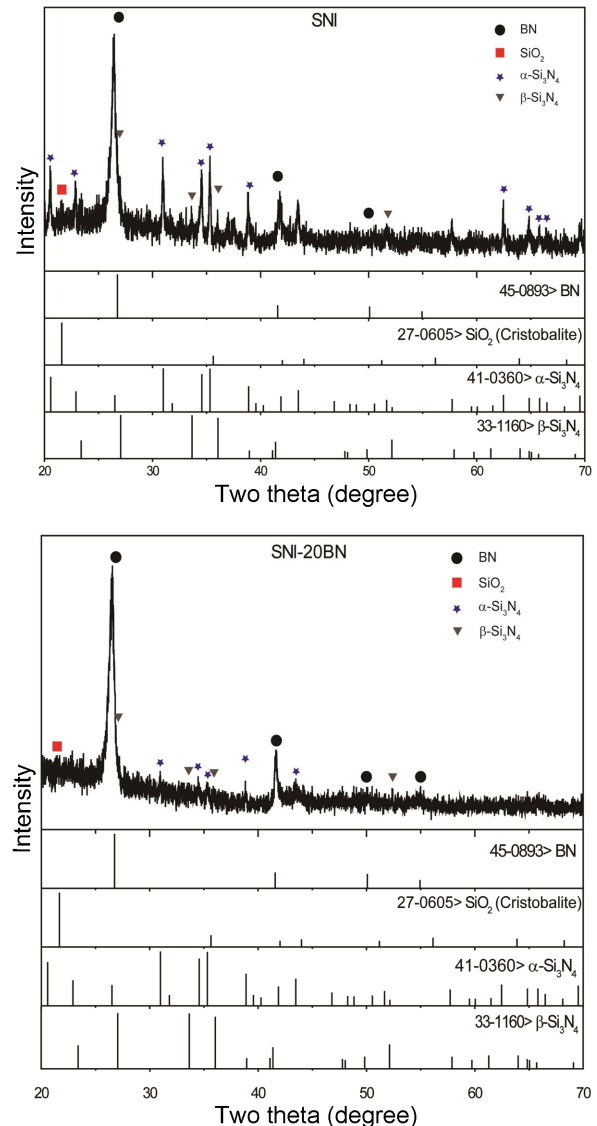


Fig. 2. XRD patterns of (a) SNI and (b) SNI-20BN composites pressureless sintered at 1650°C for 2 h.

Table 1. Density of Sintered Specimens: SNI and SNI-20 Composites

	Pressureless sintered	Hot-pressed
SNI	1.62 g·cm ⁻³	2.64 g·cm ⁻³
SNI-20BN	1.50 g·cm ⁻³	2.59 g·cm ⁻³

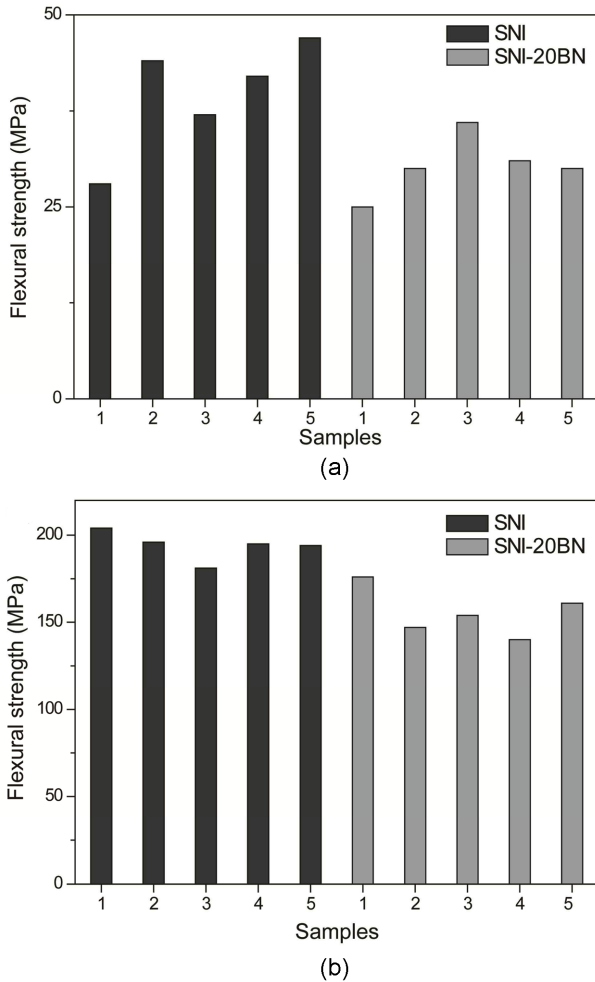


Fig. 3. Flexural strength of (a) pressureless sintered specimens and (b) hot-pressed specimens.

에 따른 굽힘강도 값을 확인할 수 있었다. SNI-20BN 조성보다, SNI 조성이 약 25~30% 더 높은 굽힘강도 값을 보였는데, 이는 재료 내에 존재하는 BN의 양이 상대적으로 더 많아 낮은 기계적 강도 값을 보인 것으로 판단된다. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, SiC-BN 복합체에 관한 많은 연구에서도, BN의 양이 많아질수록 모상의 소결성 저하로 상대밀도가 낮아지고, 이방성의 rodlike $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 입자 성장이 제한되어 기계적 물성 값은 낮아진다고 보고되었고 본 연구에서도 일치한 결과를 보였다.^{16,24} 굽힘강도 시험 후 파단면의 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a), (c)는 고온 가압 소결된 SNI 조성의 파단면, Fig. 4(b), (d)는 SNI-20BN의 파단면을 보인다. Fig. 4(c)와 (d)는 Fig. 4(a)와 (c)의 고배율의 미세구조 사진이다. In-situ 반응에 의해 형성된 BN상은 Fig. 4(c)와 (d)의 화살표로 표시된 판상형의 구조를 보인다. 또한, SNI 조성에서 길이가 긴 판상형의 BN상이 형성되었다. SNI-20BN의 경우 in-situ 반응을 일으킬 Si_3N_4 모상 사이사이에 BN상이 존재하여, in-

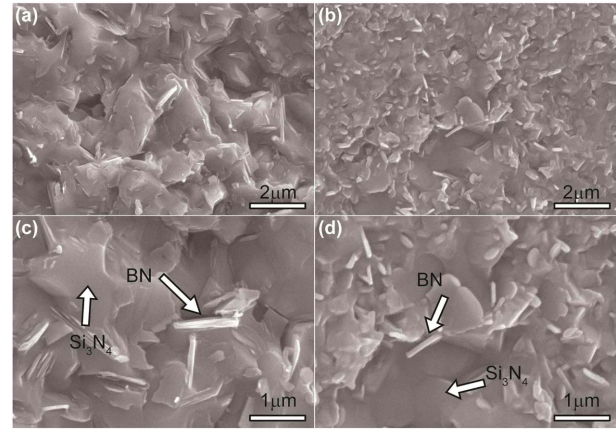


Fig. 4. Microstructure of the fracture surface: (a), (c) SNI composite and (b), (d) SNI-20BN composite. (c) and (d) are higher magnification images of (a) and (b).

situ 반응으로 형성된 BN의 길이가 더 짧은 것으로 판단되고, 초기에 첨가해준 BN과 in-situ 반응에 의해 형성된 BN은 미세구조 상에서 분명히 구분되어 보이지는 않았다. Fig. 4(a)와 (b)의 미세구조에서 보듯이 형성된 BN은 Si_3N_4 모상에 골고루 분포되어 존재하였다. 또한, 물리적으로 혼합한 것과는 다르게 BN상은 Si_3N_4 모상의 결정립계 부근에 형성되어 있다. Si_3N_4 표면에서부터 B_2O_3 와 반응하여 BN상을 형성하여 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ 이 서로 결합되어 있는, 화학적으로 결합된 복합체를 형성할 수 있었다. 이러한 구조 덕분에 200 MPa의 높은 기계적 강도를 얻을 수 있었다. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ 복합체의 경우, BN의 양이 늘어날수록 Si_3N_4 의 소결성이 저하되고, 입자성장이 억제된다고 보고되었는데,²⁰ SNI-20BN의 경우 추가적인 BN의 첨가로 인해 Si_3N_4 의 입자성장이 억제 되어 SNI 조성보다 작은 결정립을 가지는 것으로 보인다. 입자성장이 억제되어 작은 크기의 결정립을 가지는 것이 굽힘강도를 증가시키는데 효과가 있지만, 본 연구에서는, 작은 입자 크기의 효과 보다 낮은 굽힘강도 값을 가지는 BN 양이 많아져 SNI-20BN 조성이 SNI 조성보다 낮은 굽힘강도 값을 가지는 것으로 판단된다.

Rectangle waveguide technique으로 상온에서 측정된 소결체의 유전상수 값은 상압 소결한 시편의 경우 SNI 조성은 3.09, SNI-20BN 조성은 3.42의 값을 보였고, 고온 가압 소결한 시편은 SNI 조성은 5.46, SNI-20BN은 5.73의 유전상수 값을 보였다. 상압 소결한 시편의 경우 고온 가압 소결한 시편의 약 60%의 상대밀도를 가져, 소결체 내에 40%의 기공을 포함하고 있는 재료라고 판단할 수 있다. 공기의 유전상수는 1 이기에, 재료에 많은 기공을 포함할수록 유전상수 값은 낮아지는데, 본 연구에서도 기공을 포함한 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BN}$ 복합체의 유전상수 값이 3~3.4로 낮은 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 또한, 고온 가압

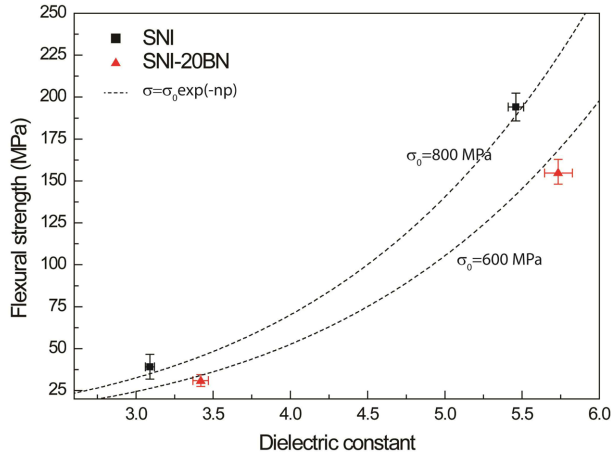


Fig. 5. The relationship between the flexural strength and the dielectric constant. SNI composite showed higher flexural strength and lower dielectric constant than SIN-20BN composite. Dash line represent to the calculated dielectric constant and the flexural strength of Si_3N_4 as a function of the amount of the porosity.

소결한 Si_3N_4 은 7.9 - 8.2의 높은 유전상수 값을 가지는 반면, 본 연구에서 in-situ 반응으로 합성한 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BN}$ 복합체의 고온 가압 소결한 시편의 경우 5.4 - 5.7의 유전상수 값을 보였다. 이는 낮은 유전상수 값을 가지는 SiO_2 와 BN의 상이 Si_3N_4 모상에 골고루 분포하면서 복합체를 형성해 유전상수 값을 낮춘 것으로 판단된다. 반면, SNI-20 BN 조성의 경우 SNI 조성보다 재료 내에 더 많은 BN이 존재하여, 재료의 소결성이 소폭 저하되어 재료 내에 기공도가 올라가고(낮은 밀도), 복합체 내에 BN 양이 증가하여 더 낮은 유전상수 값을 기대하였지만, SNI 조성보다 5 - 10% 정도 높은 유전상수 값을 보였다. SNI-20BN이 더 높은 유전상수 값을 가지는 이유는 초기 분말에 첨가된 BN으로 인해 Si_3N_4 모상이 반응에 덜 참여한 것으로 생각되지만, 자세한 원인 분석은 추후에 더 많은 연구가 필요하다.

Fig. 5에 in-situ 반응으로 합성된 복합체의 유전물성 값과 굽힘강도 값의 관계를 그래프로 나타내었고, 초기 굽힘강도 값이 600, 800 MPa를 가지는 Si_3N_4 세라믹스를 가정하여 재료 내에 기공도를 증가시킴에 따른 굽힘강도, 유전상수 값의 계산치를 Fig. 5에 점선으로 나타냈다. 기공도에 따른 기계적 강도 값의 변화는 Ryshekevitch등에 의해 제안된 식 (5)로 계산하였고, 유전물성 값의 변화는 Maxwell-Garnett에 의해 유도된 식 (6)로 계산하였다.²⁵⁾ 식 (5)의 n은 정수이고, p는 기공도를 나타낸다. 식 (6)의 ϵ_m 은 모상의 유전상수 값, ϵ_d 은 제 2상의 유전상수 값, f는 제 2상의 부피 분율을 나타낸다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-np) \quad (5)$$

$$\epsilon = \epsilon_m + 3f\epsilon_m \frac{\epsilon_d - \epsilon_m}{\epsilon_d + 2\epsilon_m - f(\epsilon_d - \epsilon_m)} \quad (6)$$

SNI 조성의 경우 800 MPa의 Si_3N_4 세라믹스의 기공도에 따른 굽힘강도, 유전상수를 나타낸 점선 바로 위에 존재하였다. 즉 1650도의 낮은 소결온도에서 in-situ 반응에 의해서 형성한 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BN}$ 복합체가 기공도를 조절한 800 MPa의 Si_3N_4 세라믹스와 비슷한 기계적 굽힘강도 값을 가질 수 있었다. 또한 SNI 조성이 SNI-20 조성보다 높은 굽힘강도, 낮은 유전상수 값을 보였다. 이는 물리적으로 혼합하여 형성한 복합체보다 In-situ 반응에 의해 형성된 복합체가 각 상들이 서로 결합되어 있어 더 높은 기계적 강도 값을 보이는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Si_3N_4 와 B_2O_3 간의 in-situ 반응으로 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BN}$ 복합체를 제조하였고, 초기 분말에 BN을 첨가하여 복합체 내의 BN 양을 조절하여 그에 따른 굽힘강도 및 유전물성을 평가하였다. In-situ 반응으로 형성된 복합체 SNI 조성의 경우, 혼합 초기에 BN을 첨가하여 반응시켜 형성한 복합체 SNI-20 조성 보다 높은 기계적 강도와 낮은 유전상수 값을 보였다. 본 연구에서는 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BN}$ 복합체의 소결 밀도, 굽힘강도, 유전물성, 미세구조를 확인하며, 재료 내에 존재하는 기공이 물성 값에 미치는 영향을 최소화 하여 복합체 조성 자체의 물성 값을 확인 하였다. 이에 따라 추후 레이돔 물질로 사용할 복합체 제조의 조성 설계의 일환으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. J. D. Walton and J. R. Radome Engineering Handbook: Design and Principle; pp.229-338, Inorganic Radomes, New York, 1970.
2. J. D. Walton: in Proc. of the Second International Conference on Electromagnetic Windows, Paris, France, 1971.
3. J. D. Walton, "Reaction Sintered Silicon Nitride for High Temperature Radome Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53** [3] 255-58 (1974).
4. J. Barta, M. Manela, and R. Fischer, " Si_3N_4 and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ for High Performance Radomes," *Mater. Sci. Eng.*, **71** 265-72 (1984).
5. S. -H. Lee, C. -R. Cho, Y. -J. Park, J. -W. Ko, H. -D. Kim, H. -T. Lin, and P. Becher, "Densification of Reaction Bonded Silicon Nitride with the Addition of Fine Si Powder -Effects on the Sinterability and Mechanical Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **50** [3] 218-25 (2013).
6. J.-F. Yang, Z. -Y. Deng, and T. Ohji, "Fabrication and Characterization of Porous Silicon Nitride Ceramics Using Yb_2O_3 as Sintering Additive," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** [2] 371-78 (2003).

7. X. Li, L. Zhang, and X. Yin, "Fabrication and Properties of Porous Si_3N_4 Ceramic with High Porosity," *J. Mater. Sci. Technol.*, **28** [12] 1151-56 (2012).
8. S. Shan, Q. Jia, Y. Wang, and J. Peng, "Fabrication of High-Porosity Silicon Nitride Ceramics with Excellent Mechanical Properties," *Adv. Mater. Res.*, **284** 1339-42 (2011).
9. L. Yuan, J. -K. Yu, and S. -W. Zhang, "Fabrication of Porous Reaction-Bonded $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ Composites," *Adv. Mater. Res.*, **391** 575-79 (2012).
10. M. K. Park, H. N. Kim, K. S. Lee, S. S. Back, E. S. Kang, Y. K. Baek, and D. K. Kim, "Effect of Microstructure on Dielectric Properties of Si_3N_4 at Microwave Frequency," *Key Eng. Mater.*, **287** 247-52 (2005).
11. Y. -H. Seong, H. N. Kim, and D. K. Kim, "Dielectric Properties of $\beta\text{-SiAlON}$ at High Temperature Using Perturbation Method," *Key Eng. Mater.*, **403** 121-23 (2009).
12. Y. -H. Koh, H. W. Kim, and H. E. Kim, "Effect of Oxidation on Mechanical Properties of Fibrous Monolith $\text{Si}_3\text{N}_4\text{/BN}$ at Elevated Temperatures in Air," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [12] 3123-23 (2002).
13. S. N. Karlsdottir and J. W. Halloran, "Role of Rare-Earth Oxide Additives on Mechanical Properties and Oxidation Behavior of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{/BN}$ Fibrous Monolith Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [5] 1615-20 (2006).
14. X. Li, X. Yin, L. Zhang, L. Cheng, and Y. Qi, "Mechanical and Dielectric Properties of Porous $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ Composite Ceramics," *Mater. Sci. Eng. A*, **500** 63-69 (2009).
15. S. Ding, Y. -P. Zeng, and D. Jiang, "Oxidation Bonding of Porous Silicon Nitride Ceramics with High Strength and Low Dielectric Constant," *Mater. Lett.*, **61** [11-12] 2277-80 (2007).
16. G. -J. Zhang and T. Ohji, "Effect of BN Content on Elastic Modulus and Bending Strength of SiC-BN in Situ Composites," *J. Mater. Res.*, **15** [9] 1876-80 (2000).
17. W. S. Coblenz and D. Lewis III, "In Situ Reaction of B_2O_3 with AlN and/or Si_3N_4 to Form BN-toughened Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [12] 1090-85 (1988).
18. G. -J. Zhang, J. F. Yang, and T. Ohji, "In situ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-BN}$ Composites: Preparation, Microstructures and Properties," *Mater. Sci. Eng. A*, **328** 201-05 (2002).
19. G. -J. Zhang, J. F. Yang, M. Ando, and T. Ohji, "Nonoxide-boron Nitride Composites: In Situ Synthesis, Microstructure and Properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 2551-54 (2002).
20. G. -J. Zhang, Y. Beppu, T. Ohji, and S. Kanzaki, "Reaction Mechanism and Microstructure Development of Strain Tolerant In-situ SiC-BN Composites," *Acta Mater.*, **49** 77-82 (2001).
21. C. Boberski, H. Bestgen, and R. Hamminger, "Microstructural Development During Liquid-phase Sintering of Si_3N_4 Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9** [2] 95-99 (1992).
22. T. Honma and Y. Ukyo, "Sintering Process of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 as Sintering Additives," *J. Mater. Sci. Lett.*, **18** [9] 735-37 (1999).
23. C. P. Gazzara and D. R. Messier, "Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-Ray Diffraction Analysis," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** [9] 777-81 (1977).
24. B. Yuan, J. -X. Liu, G. -J. Zhang, Y. -M. Kan, and P. -L. Wang, "Silicon Nitride/Boron Nitride Ceramic Composites Fabricated by Reactive Pressureless Sintering," *Ceram. Int.*, **35** 2155-59 (2009).
25. E. Ryshkewitch, "Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** 65-68 (1953).