

질화규소 세라믹의 유전 및 기계적 특성 제어에 관한 연구

이승준^{*,1)} · 용석민¹⁾ · 박진우¹⁾ · 최재호¹⁾ · 백승수¹⁾

¹⁾ 국방과학연구소 제4기술연구본부

Tailoring the Dielectric and Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics

Seung Jun Lee^{*,1)} · Seok-Min Yong¹⁾ · Jin-Woo Park¹⁾ · Jaeho Choi¹⁾ · Seungsu Baek¹⁾

¹⁾ The 4th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea

(Received 18 May 2018 / Revised 9 July 2018 / Accepted 5 October 2018)

ABSTRACT

The present study investigates the effect of PMMA and BN content on microstructure, mechanical and dielectric properties of silicon nitride(Si₃N₄) ceramics in Y₂O₃-Al₂O₃ additive system. The total additive content was fixed at 8 wt.% and the amount of PMMA varies from 0 to 40 wt.% and BN varies from 0 to 36 wt.%, respectively. The crystalline phases of the samples were determined by X-ray diffraction analysis. All the sintered sample shows complete transformation of α to β-Si₃N₄ during the sintering process indicated that the phase transformation was unaffected by the PMMA or BN content. However, the microstructure shows that the residual porosity increased with increasing PMMA and BN content. In addition, the flexural strength and the dielectric constant decrease with addition of PMMA and BN due to the residual porosity. This article provides empirical study of design parameters for Si₃N₄-based radome materials.

Key Words : Si₃N₄(질화규소), Radome(레이돔), Dielectric Properties(유전 특성), Flexural Strength(굴곡강도)

1. 서론

질화규소(Si₃N₄) 세라믹은 우수한 내마모성, 높은 굴곡 강도, 열충격 저항성 등의 기계적 특성 및 고온 안정성, 산화 저항성 등의 열적 특성이 우수하여 구조 재료로 산업적 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고

있다^{1,2)}. 또한 질화규소 세라믹의 우수한 유전 특성을 바탕으로 레이돔(radome) 등의 고온 전파 투과 소재로 응용을 위한 연구도 활발히 진행되고 있다^{1,3,4)}. 레이돔은 유도 무기 운용 조건에서 탐색기를 보호하는 구조 재료 역할과 탐색기가 사용하는 주파수 영역에서 전파를 손실 또는 왜곡없이 투과시키는 전파 투과 창(window) 역할을 하며, 이는 레이돔 소재의 유전 물성과 관계된다. 레이돔 소재의 유전율이 낮을수록 레이돔 표면에서 전파 반사가 낮아, 방사 패턴의 왜곡 및

* Corresponding author, E-mail: keramos99@gmail.com
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

삽입 손실(insertion loss)이 감소하여 탐색 특성에 유리하게 작용한다⁴⁾. 용융 실리카(fused silica)는 낮은 유전율($\epsilon_r \sim 3.8$)을 나타내어 우수한 전파 투과 특성으로 인해 레이돔 소재로 응용을 위한 연구가 활발히 진행되었다. 하지만 낮은 굴곡 강도(~ 30 MPa)로 인하여 고속 및 고기동 유도무기의 레이돔 응용에 제약을 가지고 있다. 하지만 질화규소 세라믹은 용융 실리카 대비 매우 우수한 기계적 특성(~ 600 MPa)을 가지고 있지만, 비교적 높은 유전율($\epsilon_r \sim 8.2$)로 인해 실질적인 응용에 제약을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 용융 실리카 대비 우수한 기계적 특성을 나타내며, 동시에 질화규소의 고유한 유전을 보다 낮으며, 유전 손실이 0.01 이하인 소재를 개발하고자 한다.

유전율은 소재의 고유한 특성으로, 유전 물성 제어를 위해서는 식 (1)과 같이 제 2상(phase) 복합화를 통해 조절이 가능하다⁵⁾.

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_1 + 2f\epsilon_1 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1 - f(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \quad (1)$$

여기서 ϵ_{eff} 는 세라믹 소재의 유효 유전율, ϵ_1 은 질화규소 세라믹의 유전율($\epsilon_1 = 8.2$), ϵ_2 는 제 2상(phase)의 유전율이며, f 는 각 상(phase)의 분율이다. 본 연구에서는 질화규소 세라믹보다 유전율이 낮은 공기(기공, $\epsilon_r = 1$) 및 BN($\epsilon_r = 4.4$) 첨가를 통해 유전 특성을 제어하고자 한다.

세라믹의 기계적 강도는 Ryskewitsch 에 의해 제안된 실험식(식 (2))에 의해 예측이 가능하다⁶⁾.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (2)$$

여기서 σ 는 재료의 파괴 강도, σ_0 는 기공률이 0($P = 0$) 일 때 강도, n 은 4에서 7 범위에 있는 재료 상수이며, P 는 기공의 체적 분율이다. 공기 또는 제 2상 첨가를 통해 유전율 감소에 의한 전파 투과 특성은 우수하나 식 (2)에 의해 세라믹 소재의 강도는 기공도가 증가함에 따라 강도가 지수적으로 감소하므로, 강도대비 유전 특성 최적화 조성 설계가 질화규소를 레이돔 소재로 활용하기 위해 필수적임을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 PMMA(기공 형성제) 및 BN의 첨가량에 따른 유전 물성 및 기계적 물성 평가를 통해 질화규소 세라믹을 레이돔 소재로의 활용을 위한 기본 자료를 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 분말로는 α - Si_3N_4 (SN-E10, 순도 > 99.5 %, 평균입도 0.5 μm , UBE industries)를 사용하였고, 소결조제로는 Y_2O_3 (Grade C, 평균입도 0.8 μm , H.C. Starck)와 Al_2O_3 (AES-11, 평균입도 0.45 μm , Sumitomo Chemical Co.)를 사용하였고 소결 조제의 총 첨가량을 8 wt.% 그리고 Y_2O_3 와 Al_2O_3 의 무게비는 2:1로 고정하였다. 그리고 유전 특성 제어를 위해 PMMA(평균입도 8 μm , Aldrich Chemicals Co.) 및 BN(Grade B 50, 평균입도 8~11 μm , H.C Starck)을 사용하였다. Table 1 및 2에 각 조성별 분말의 혼합비 및 시편의 샘플명을 나타내었다. 상기 분말을 Table 1 및 2에 나타난 비율대로 첨가 후 ethanol을 용매로 하여 질화규소 분말을 이용하여 24 시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합이 끝난 슬러리는 건조 후 -100 mesh로 조립화하였다. 조립화된 분말은 120 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(CIP)를 실시하여 30 × 30 × 100 mm의 성형체로 제작하였다. 소결은 흑연 저항 발열체를 가진 고온 소결로를 사용하여 질소 분위기 하에서 1750 °C에서 4 시간 동안 실시하였다. 이때 기공 형성제로 사용한 PMMA의 급격한 휘발에 의한 성형체의 균열을 방지하기 위해 분당 1 °C의 승온 속도로 가열하였다. 또한 질화물의 분해를 막기 위해 Si_3N_4 분말과 BN 분말을 각 50 wt.% 혼합한 분위기(bed) 분말을 사용하여 소결을 실시하였다.

소결 후의 밀도는 ASTM C20에 따라 Archimedes 법에 의해 측정하였으며, 기공도가 높은 소재는 무게 및 부피 측정에 의한 겉보기 밀도를 측정하였다. BN을 첨가한 조성의 밀도는 질화규소는 3.21 g/cm³ 그리고 BN은 2.29 g/cm³의 이론 밀도를 활용하여 혼합법칙(rule of mixture)을 이용하여 계산하였다. 소결 시편의 미세 구조를 관찰하기 위해 주사전자 현미경을 이용하였다. 소결체의 상 분석은 X-선 회절법(XRD)을 이용하였다. 분석 조건은 Cu K α 선을 이용하여 20~80° 구간에서 분당 6°의 주사 속도로 분석하였다. 소결체의 굴곡강도는 ASTM C1161-02c의 규격에 의거 4점 굴곡 강도 시험을 수행하였다. 굴곡강도는 상기 규격에 규정된 지그를 활용하여 시편의 파괴가 일어나는 최대 하중을 측정된 후 다음의 식을 이용하여 굴곡 강도를 계산하였다.

$$4\text{점 곡강도} : \sigma = \frac{3PL}{4bd^2} \quad (3)$$

(σ : 굴곡강도, P : 파괴 최대하중, L : 하부 지지부의 간격, b : 시험편의 폭, d : 시험편의 두께)

굴곡 강도 시험은 모따기를 완료한 3 × 4 × 45 mm 크기의 시험편을 사용하였고, 하부 지지부의 간격이 40 mm인 지그를 활용하여 분당 0.5 mm crosshead 속도로 굴곡 강도 시험을 실시하였다. 소결체의 유전물성은 PNA network analyzer(Agilent, N5222A) 장비로 12.4 - 18.0 GHz(Ku-band) 주파수 대역에서 도파관법을 활용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

질화규소 세라믹은 일반적으로 액상 소결을 통해 치밀화가 이루어진다^{1,7)}. 액상 소결이란 소결 온도에서 질화규소 표면의 SiO₂와 소결 조제와 반응하여 액상을 형성하고, 생성된 액상을 통한 입자 재배열 및 물질이동에 의해 치밀화가 이루어지는 소결 공정이다. Table 1 및 Fig. 1 (a)에서 확인할 수 있듯이 SP0(SB0)의 조성은 상대 밀도가 96 % 이상으로 치밀하였고, 기존 문헌에서 보고된 바와 같이 β 상의 주상정과 침상형의 결정립을 가지는 치밀한 미세구조를 나타냄을 확인할 수 있다^{1,3,7)}. 본 연구에서 활용한 질화규소 분말은 α 상으로 소결과정에서 용해-재석출의 과정을 통해 침상의 β 상으로 상변태가 일어났음을 미세구조 분석 및 상 분석(Fig. 2)을 통해 확인할 수 있다¹⁾. Fig. 1 (a)에서 소결체의 미세구조는 어두운 영역의 질화규소 결정립과 밝은 영역의 결정립계로 이루어져 있으며, 결정립계는 소결조제인 Y₂O₃와 Al₂O₃가 액상소결 후에 Y-Si-Al-O-N계 유리상(glass phase)으로 남아있음을 확인할 수 있다⁸⁾. Table 1에서와 같이 PMMA 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 감소하며, 기공도가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서 PMMA를 기공 형성제로 사용하였으며, 기공 형성제는 소결 과정 중에 기화하여 소결 전 성형체 단계에서 PMMA가 차지하고 있던 부피만큼의 기공($\epsilon_r = 1$)이 소결체에 남게 되어, 질화규소 세라믹의 유전을 제어할 위해 PMMA를 활용하였다⁹⁾. 본 연구에서는 약 8 μm 내외의 구상형 PMMA를 사용하였으며, Fig. 1 (b)에서와 같이 시험편 전 영역에 기공형성제로 사용한 PMMA의 크기와 유사한 기공이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 다만 소결체 내의 기공이 초기 PMMA 분말의 형상과

같은 구형이 아닌 불규칙한 형상임을 확인할 수 있었다. 이는 질화규소의 입성장 및 α-β 상변태로 인한 침상형 결정립의 성장으로 구형의 기공에 채워졌기 때문으로 판단된다(Fig. 1 (c)). BN을 첨가한 조성의 경우에도 PMMA를 첨가한 조성과 유사하게 BN 함량이 높을수

Table 1. Identification, PMMA contents, density and porosity of the SP compositions

Sample code	PMMA (wt.%)	Density (g/cm ³)	Porosity (%)
SP0	0	3.15	3.7
SP3	3	2.98	9.8
SP6	6	2.75	16.4
SP9	9	2.67	18.6
SP12	12	2.64	19.5
SP16	16	2.51	23.5
SP20	20	2.28	30.6
SP25	25	1.88	41.8
SP30	30	1.76	45.6
SP35	35	1.65	49.3
SP40	40	1.56	51.9

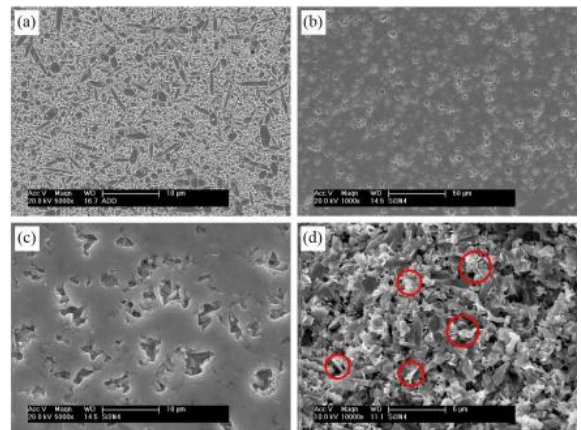


Fig. 1. Scanning electron microscopy images of the Si₃N₄ ceramics. (a) Plasma-etched surface of SP0, (b) Polished surface of SP16, (c) magnified image of SP16 and (d) fracture surface of SB16

록 밀도가 감소하며^[10,11], 기공도가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 BN이 액상 소결 중에 질화규소의 입자 재배열을 방해하기 때문으로 판단된다^[10,12].

BN은 액상 소결 중에 질화규소 및 소결 조제와 화학적 반응하지 않고(Fig. 2에서 부연 설명), 난소결 특성에 의해 초기 판상형의 입자 형태를 유지하고 있음을 Fig. 1 (d)에서 확인할 수 있다. 또한 BN을 첨가하지 않은 조성(SP0)에 비해 질화규소 결정립의 장경비(aspect ratio)가 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이는 침상형의 β 상의 질화규소 입자성장이 난소결성, 판상형 BN에 의해 제한됨을 확인할 수 있다^[12].

Fig. 2에 PMMA 및 BN을 첨가한 조성의 상(phase) 분석 결과를 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 SP16, SB16 두 조성 모두에서 β 질화규소가 형성되었음을 확인할 수 있어, PMMA 및 BN의 첨가가 질화규소의 α-β의 상전이에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. SP16 조성의 경우 β 질화규소 이외에 29.3° 및 30.9°에서 $Y_{10}Al_2Si_3O_{18}N_4$ 의 peak가 관찰되었으며, 이는 소결온도에서 액상으로 존재하였던 질화규소 분말 및 소결 조제 일부가 소결 후 결정화되어 2차상으로 나타나는 것으로 판단된다^[8]. 기공 형성제로 첨가한 PMMA는 소결 과정 중에 휘발한 것을 미세구조 및 상분석 결과에서 확인할 수 있다. BN 첨가 조성에서도 같은 위치에서 2 차상의 peak가 일부 관찰되며, 질화규소 main peak와 BN의 peak만 관찰되었다. 이는 BN이 미세구조 분석에서도 확인하였듯이, 소결 과정 중에 생성된 액상과 반응을 하지 않음을 확인할 수 있다^[10,11].

Fig. 3에 PMMA 및 BN의 첨가량에 따른 4점 굴곡 강도 결과를 나타내었다. PMMA 및 BN 첨가량이 높을수록 굴곡 강도가 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 식 (2) 및 Table 1~2에서와 같이 PMMA 및 BN의 첨가에 따른 기공 함량의 증가에 의한 영향임을 알 수 있다. SP 조성의 경우 PMMA의 첨가량이 40 wt.% 첨가함에 따라 굴곡강도가 553 MPa에서 128 MPa로 감소하며, SB 조성의 경우에도 BN의 첨가량에서 36 wt.% 첨가함에 따라 굴곡강도가 553 MPa에서 84 MPa로 각각 감소함을 확인할 수 있다. 본 연구에서 설계한 조성이 40 % 이상의 기공도에서도 80 MPa 이상의 굴곡강도를 나타내었으며, 높은 기공도에서도 비교적 높은 강도를 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 레이돔 소재로 많은 연구가 진행된 용융 실리카 소재에 비해 높은 기공도에서도 높은 강도를 나타냄을 확인할 수 있다^[4].

Table 2. Identification, BN contents, density and porosity of the SB compositions

Sample code	BN (wt.%)	Density (g/cm ³)	Porosity (%)
SB0	0	3.15	3.7
SB3	3	2.98	7.9
SB6	6	2.77	13.4
SB9	9	2.58	17.4
SB12	12	2.39	23.6
SB16	16	2.19	29.5
SB24	24	1.89	37.2
SB28	28	1.85	37.9
SB32	32	1.79	39.5
SB36	36	1.72	41.4

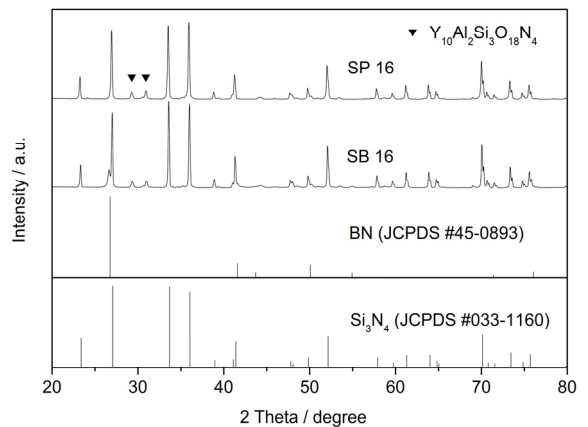


Fig. 2. X-ray diffraction(XRD) patterns of the SP16 and SB16. Comparison with the JCPDS data of Si₃N₄ and BN

PMMA 및 BN 첨가량에 따른 유전율의 변화도 굴곡 강도의 결과와 유사하게 PMMA 및 BN의 첨가량에 따라 유전율이 감소함을 확인할 수 있다(Fig. 4)^[2]. 이는 SP 조성의 경우 식 (2)에 의해 질화규소 소결체 내에 존재하는 기공($\epsilon_r = 1$)에 의해 유전율이 감소하며, 유사하게 SB 조성의 경우에도 소결체 내에 존재하는 기공 및 질화규소 대비 저유전 물질인 BN($\epsilon_r = 4.4$) 첨가에 의해 유전율이 감소됨을 확인할 수 있다.

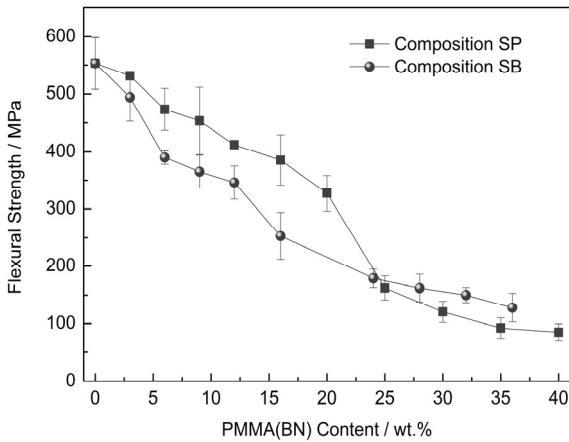


Fig. 3. Effect of PMMA and BN content on the flexural strength of the Si_3N_4 ceramics

본 조성에서 개발된 모든 조성이 용융 실리카 보다 우수한 기계적 특성을 나타냄을 확인할 수 있다. 특히 SP30, 35, 40 그리고 SB32, 36 조성은 기계적 특성은 물론 유전을 또한 용융 실리카에 비해 낮은 것을 확인할 수 있어, 용융 실리카 대비 기계적 특성 및 전과 투과 특성이 우수할 것으로 판단된다.

유전율과 함께 레이돔 소재의 전과 투과 특성에 중요한 영향을 미치는 것이 손실 계수(loss tangent, $\tan\delta$)이다⁴⁾.

손실 계수가 높은 소재의 경우 안테나가 사용하는 전파가 레이돔을 투과시에 레이돔 내의 전하 이동이나 분자의 진동에 의한 열에너지로 변환하여 전파의 손실이 발생한다. 따라서 유전율 이외에 저손실 특성 또한 레이돔 소재의 중요한 설계 인자이다. Fig. 4 내부의 표에서 볼 수 있듯이, 모든 조성에서 0.01 이하의 손실 계수를 나타내어 전과 투과 특성이 우수할 것으로 판단되며, PMMA 및 BN 첨가가 유전 손실에 큰 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있다.

Fig. 5에 SP 및 SB 조성의 기공도에 따른 유전율 및 굴곡 강도를 종합하여 나타내었다. Fig. 5 내의 실선은 질화규소($\epsilon_r = 8.2$) 소재의 기공도(공기, $\epsilon_r = 1$)에 따른 유전율을 식 (1)을 활용하여 나타내었으며, 점선은 식 (2)를 활용하여 질화규소의 기공도에 따른 굴곡 강도 경험식을 나타내었다. 이때, 질화규소의 기공도 σ_0 는 633 MPa, n은 2.6을 적용하였다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 유사 기공도에서 SP 조성의 강도가 SB 조성의 강도보다 높으며, 일반적인 세라믹의 기공대비

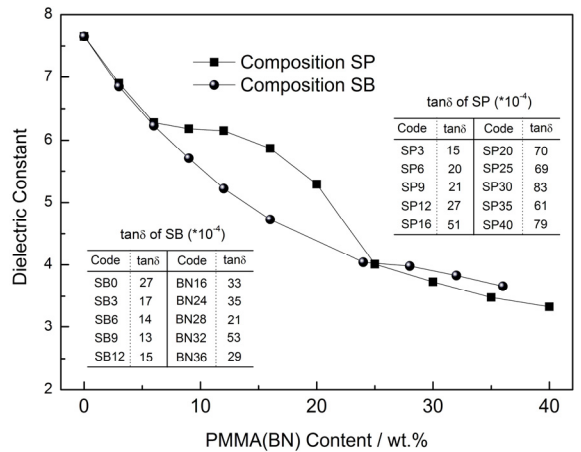


Fig. 4. Effect of PMMA and BN content on the dielectric constant of the Si_3N_4 ceramics. The inset table lists the loss tangent of the composition

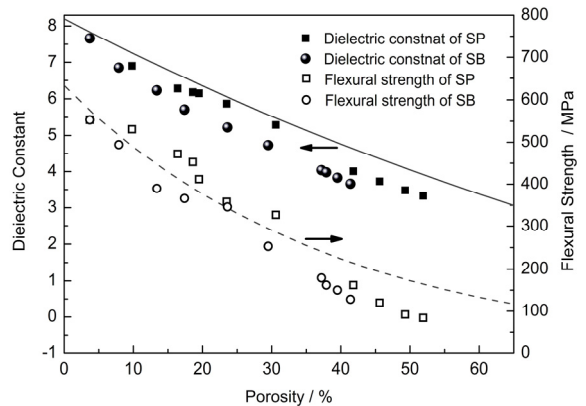


Fig. 5. Data map of flexural strength and dielectric constant of SP and SB compositions

굴곡강도의 경험식보다 높은 것을 확인할 수 있다. Fig. 1 (c)에서 확인할 수 있듯이 기공 형성을 위해 첨가한 PMMA가 소결 중에 휘발을 하며 기공을 형성하고, 치밀화 과정 중에 질화규소의 α - β 상전이 및 침상형의 입자 성장에 의해 PMMA가 휘발하여 생긴 빈 공간에 침상형의 β 질화규소 결정립의 입성장이 일어났음을 확인할 수 있다. 이러한 입성장에 의한 β 질화규소 입자간의 상호 결합(interlocking)에 의해 비교적 높은 기공도에서도 높은 굴곡강도를 나타내는 것으로 판단된다^[1,8,13]. 유전체내에 탄소계 화합물의 불완전 연

소로 생성되는 카본블랙(carbon-black)이 존재할 경우 유전율과 유전손실계수가 높아지는 것으로 알려져 있다^[14]. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이, PMMA를 첨가한 모든 조성에서 0.01이하의 낮은 유전손실계수가 나타났고, 유전율 변화 또한 식 (1)의해 예상되는 기공도에 따른 유효 유전을 경향과 일치함을 확인하였다. 따라서 소결 과정 중에 기공형성을 위해 첨가한 PMMA가 열분해 및 휘발에 의해 소결체 내부에 잔류 탄소의 형태로 존재하지 않음을 알 수 있다^[15]. 이러한 결과는 앞선 미세구조와 상분석 결과와 일치함을 확인할 수 있다. 반면에 SB 조성의 경우, Fig. 1 (d)와 같이 관상형의 BN이 소결체에 존재하여 침상형의 β 질화규소 결정립이 입성장이 충분히 형성되지 않아 SP 조성에 비해 유사 기공도에서 굴곡강도가 낮은 것으로 판단된다. 유전율의 경우 SB 조성이 유사 기공도에서 SP 조성보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 SB 조성의 경우 질화규소보다 유전율이 낮은 BN($\epsilon_r = 4.4$)과 복합구조체를 형성하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 조성 설계 결과를 바탕으로 질화규소 소재를 전파 투과 소재로 활용시, 유사 기공도에서 기계적 특성이 중요한 설계 인자인 경우 SP 조성이, 유사 기공도에서 전자기적 특성이 중요한 설계 인자일 경우 SB 조성이 적합할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 질화규소 세라믹을 레이돔 소재로 응용을 위한 유전 특성 및 기계적 특성 제어에 관한 연구를 실시하였다. 질화규소 세라믹의 특성 제어를 위해 PMMA 및 BN의 첨가량을 달리하여 질화규소 세라믹을 제조하였다. PMMA를 첨가한 조성의 경우 소결 과정 중에 PMMA가 휘발함에 따라 기공이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, PMMA가 생성된 기공 내에 침상형의 질화규소 결정립 간의 상호 결합(interlocking)이 일어나 높은 기공도에서도 높은 굴곡강도를 나타내는 것을 확인하였다. BN을 첨가한 조성의 경우 BN의 난소결성 특성에 의해 소결 후에도 초기 관상형의 입자로 BN이 존재하였으며, BN에 의해 충분한 입자 재배열 및 입성장이 일어나지 않아 장경비(aspect ratio)가 적은 질화규소 결정립의 미세구조를 확인하였다. 이로 인해 BN을 첨가한 조성의 굴곡강도는 유사 기공도에서 PMMA를 첨가한 조성에 비해 굴

곡강도가 낮게 나타났다. 유전율의 경우 BN을 첨가한 조성이 유사 기공도에서 PMMA를 첨가한 조성에 비해 유전율이 낮은 것으로 확인되어 전파 투과 측면에서 우수함을 확인할 수 있었다. 본 연구의 질화규소 세라믹 소재의 유전 물성 및 기계적 물성의 데이터를 바탕으로, 전파 투과 특성이 최적화된 질화규소 세라믹 레이돔 설계에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

References

- [1] F. L. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, Issue 2, pp. 245-165, 2000.
- [2] F. Chen, Q. Shen, L. Zhang, "Electromagnetic Optimal Design and Preparation of Broadband Ceramic Radome Materials with Graded Porous Structure," *Progress in Electromagnetic Research*, Vol. 105, pp. 445-461, 2010.
- [3] S. J. Lee, S. Baek, "Effect of SiO₂ Content on the Microstructure, Mechanical and Dielectric Properties of Si₃N₄ Ceramics," *Ceramics International*, Vol. 42, Issue 8, pp. 9921-9925, 2016.
- [4] J. D. Walton, "Radome Engineering Handbook," Marcel Dekker, INC., New York, pp. 229-344, 1970.
- [5] K. K. Kärkkäinen, A. H. Sihvola, K. I. Nikoskinen, "Effective Permittivity of Mixture: Numerical Validation by the FDTD Method," *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, Vol. 38, No. 3, pp. 1303-1308, 2000.
- [6] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Ulhann, "Introduction to Ceramics," John Wiley & Sons, Inc. New York, 2nd Edition, pp. 808-812, 1976.
- [7] J. F. Yang, T. Ohji, "Influence of Yttria-Alumina on Sintering Behavior and Microstructure of Silicon Nitride Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, Issue 8, pp. 2094-2096, 2000.
- [8] S. Hampshire, "Silicon Nitride Ceramics - Review of Structure, Processing and Properties," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 24, Issue 1, pp. 43-50, 2007.
- [9] P. Wu, Y. Xu, Z. Huang, J. Zhang, "A Review of Preparation Techniques of Porous Ceramics

- Membranes,” *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 16, No. 1, pp. 102-106, 2015.
- [10] D. Wei, Q. Meng, D. Jia, “Microstructure of Hot-pressed h-BN/Si₃N₄ Ceramic Composite with Y₂O₃-Al₂O₃ Sintering Additive,” *Ceramics International*, Vol. 33, pp. 221-226, 2007.
- [11] T. Kusunose, T. Sekino, Y. H. Choa, K. Niihara, “Fabrication and Microstructure of Silicon Nitride/Boron Nitride Nanocomposites,” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, Issue 11, pp. 2678-2688, 2002
- [12] S-H. Kim, Y-H. Lee, W-S. Cho, J-G. Kim, M-W. Cho, E-S. Lee, J-H. Lee, “Effect of h-BN Content on Microstructure and Mechanical Properties of Si₃N₄,” *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 40, No. 9, pp. 867-873, 2003.
- [13] J. Yang, J-F. Yang, S-Y. Shan, J-Q. Gao, T. Ohji, “Effect of Sintering Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, Issue 12, pp. 3843-3845, 2006.
- [14] Y. Yacubowicz, M. Narkis, L. Benguigui, “Electrical and Dielectric Properties of Segregated Carbon Black-Polyethylene Systems,” *Polymer Engineering and Science*, Vol. 30, No. 8, pp. 459-468, 1990.
- [15] T. Fateh, F. Richard, T. Rogaume, P. Joseph, “Experimental and Modelling Studies on the Kinetics and Mechanisms of Thermal Degradation of Polymethyl Methacrylate in Nitrogen and Air,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 120, pp. 423-433, 2016.