带状ネットワーク構造を有する $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体の高温変形性[†]

山田 勝則* 神谷 信雄**
近藤 直樹*** 若井 史博****

High-Temperature Deformation of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ Hybrid Composites with Belt-Like Network Structure of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ Composites

by

Katsunori YAMADA*, Nobuo KAMIYA**, Naoki KONDO*** and Humihiro WAKAI****

Superplastic deformation and creep resistance of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ hybrid composites that formed belt-like network structure by $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composite domain (the second domain) were investigated with tensile tests at 1873K and with bending tests at 1473K, respectively. The superplastic elongation of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ hybrid composites was dramatically improved with decreasing in SiC contents of the second domain from 20wt% to 10wt%. As the results, the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ hybrid composites exhibited superplastic elongation more than 200% at 1873K. Furthermore, the hybrid composites exhibited the high-performance in both of the superplastic deformation and the creep resistance.

Key words : Superplastic elongation, Creep resistance, Belt-like network structure, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, Hybrid composite

1 緒 言

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体において、微細な SiC 粒子が、複数の Si_3N_4 結晶粒で構成される Si_3N_4 単相の周囲を取り囲むようなネットワーク (セル) 状構造に分散制御することにより、少ない SiC 添加量で電気伝導性を付与できると共に、耐クリープ性及耐酸化性といった高温の機械的特性を向上させることができる^{1), 2)}。このような $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体中の SiC 粒子のネットワーク状分散制御により、セラミックヒータなどの高温用の機能性部品や自動車用電気部品材料への応用展開が期待できる。

耐クリープ性と相反する高温の機械的特性として超塑性変形がある。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体の超塑性については、等方状の微細な Si_3N_4 結晶粒から構成される $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体において温度 1873K で 150% 程度の超塑性変形が発現している^{3), 4)}。しかしながら、 Si_3N_4 単体では、同温度で 200% 以上の超塑性変形が発現しており^{5), 6)}より大きな超塑性変形を得るためには、 Si_3N_4 単体である方が好ましいことになる。

一方、1873K より低い温度域で起こるクリープ変形については、SiC 添加量の増加に伴ってクリープ変形量が減少することから¹⁾耐クリープ性の向上には、 Si_3N_4 単体より $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体の方が好ましい。

超塑性変形および耐クリープ性に関する上記の事実を考慮すると、 Si_3N_4 単体と $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体を複合化し、上記の異なる温度域でそれぞれの特性を発現しやすい微

構造に制御することにより、これらの相反する 2 つの特性の両立が期待できる。また、冒頭の検討結果から¹⁾微構造としては、 Si_3N_4 単相中に $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合相によるネットワーク状構造を形成した場合の方が均一分散の場合に比べて高温変形性の向上に有効と考えられる。

本報告では、Fig. 1 に示すように、多数の結晶粒からなる Si_3N_4 単相の周囲を $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合相が带状に取り囲むようなネットワーク構造に分散制御することにより、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体において温度 1873K で高い超塑性変形性を発現できると共に、1473K における高い耐クリープ性も付与できる可能性を得たので報告する。

Fig. 1 Schematic diagram of belt-like network $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ hybrid composites with $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composites.

[†] 原稿受理 平成 18 年 9 月 5 日 Received Sep. 5, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 豊田中央研究所 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町横道, Toyota Central R & D Labs., Co., Aichi-gun, Aichi, 480-1192

** 豊田中央研究所 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町横道, Toyota Central R & D Labs., Co., Aichi-gun, Aichi, 480-1192

*** 産業技術総合研究所 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞, National Inst. of Advanced Industrial Sci. and Tech., Moriyama-ku, Nagoya, 463-8560

**** 東京工業大学応用セラミックス研究所 〒226-8503 横浜市緑区長津田町, Materials and Structures Lab., Tokyo Inst. of Tech., Midori-ku, Yokohama, 226-8503

2 実験方法

2・1 試料の作製

Fig. 2 に試料の作製方法を示す。粒径が異なる 2 種類の Si_3N_4 単体を得るために、 Si_3N_4 出発原料として宇部興産製 SN-E10 (平均粒径: 約 $0.4\mu\text{m}$) および SN-ESP (平均粒径: 約 $0.7\mu\text{m}$) を用いて、これらに 5wt% Y_2O_3 (三菱化成製) および 5wt% Al_2O_3 (住友化学製) を添加してエタノール中でボールミル混合し、乾燥および解砕後に、粉末径が $250 \sim 500\mu\text{m}$ の造粒粉になるようにふるい分けすることにより 2 種類の造粒粉を作製した。造粒粉は、SN-E10 および SN-ESP を出発原料とした粉末をそれぞれ造粒粉 A および造粒粉 B とした。さらに、造粒粉 A と同一組成で、20wt% SiC (大阪住友セメント製; 平均粒径: $0.03\mu\text{m}$) を添加した造粒粉 C を作製し、その後、解砕およびふるいを用いた分級により、粒径が $80\mu\text{m}$ 以下の造粒粉を得た。造粒粉 A, B および C の混合はいずれも、 Si_3N_4 ポットとサイアロンボールを用いてエタノール中で 72 時間ボールミル処理して行った。

上記のように $250 \sim 500\mu\text{m}$ に分級した造粒粉 A および B と、 $80\mu\text{m}$ 以下に分級した造粒粉 C とをそれぞれ混合し、A+C および B+C の 2 種類の複合粉を作製した。造粒粉 A と造粒粉 C、および造粒粉 B と造粒粉 C の混合は、いずれも重量比 3:1 の割合でポリポットに入れ、造粒粉をできるだけ解砕しないようにするため、ボールを入れずに行った。このような粉末の処理を行うことにより、 Si_3N_4 - SiC 複合相が Si_3N_4 単相 (多数の Si_3N_4 結晶粒のみで構成) を取り囲んだ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合粉を作製した。以下、複合粉 A+C および複合粉 B+C を用いた試料については、それぞれ SN-E10/25 (SN-SC) および SN-ESP/25 (SN-SC) のように略記する。また、 SiC 添加量が 10wt% の場合のみ SN-ESP/25 (SN-10SC) と示す。

$\phi 60\text{mm}$ の金型を用いて上記 2 種類の複合粉 A+C および複合粉 B+C を圧力 20MPa で一軸成形した後、ホットプレス処理を行った。ホットプレス条件は、 N_2 雰囲気中 $2123\text{K} \times 20\text{MPa} \times 1$ 時間とした。ホットプレス後、ア

ルキメデス法により焼結体の密度を評価した。

このように作製した焼結体の中心部より、①平行部の長さおよび径が $10\text{mm} \times \phi 3\text{mm}$ の超塑性評価用の引張試験片、② $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 40\text{mm}$ の耐クリープ性評価用の曲げ試験片を切出して評価に供した。

比較のため、造粒粉 A と同一組成で SiC を 0wt%, 10wt% および 20wt% を添加し、エタノール中で 72 時間ボールミル混合した均一分散 Si_3N_4 - SiC 複合体を作製し、同様に、評価に供した。

2・2 評価方法

超塑性変形の評価は、引張試験法により、 N_2 雰囲気 1873K において初期ひずみ速度が $2 \times 10^{-5} 1/\text{s}$ および $4 \times 10^{-5} 1/\text{s}$ になるように一定のクロスヘッド速度で行った。

変形量は、真歪みと公称歪み $[\epsilon = (L-L_0)/L_0; L_0: \text{変形前の長さ}, L: \text{変形後の長さ}]$ により評価した。

また、超塑性変形前後の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体の微構造変化を SEM 観察により調べた。SEM 観察は、引張試験片の平行部を切断して表面を鏡面研磨し、さらに水素プラズマエッチング処理して行った^{1), 8)}

また、耐クリープ性の評価は、JIS 曲げクリープ試験法に準じて大気中 $1473\text{K} \times 100\text{MPa}$ の条件で行った。

3 実験結果および考察

3・1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体の微構造

Fig. 3 に、 H_2 プラズマエッチング処理後の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体の SEM 写真を示す。第 2 領域 (Si_3N_4 - SiC 複合相) の SEM 写真において、矢印で示した微細な丸い粒子が SiC 粒子を示している。¹⁾ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体は、粗粒の柱状 Si_3N_4 結晶粒のみで構成された第 1 領域 (Si_3N_4 単相)、および微細な柱状 Si_3N_4 結晶粒と粒状 SiC 結晶粒の混合相で構成される第 2 領域 (Si_3N_4 - SiC 複合相) とからなり、第 2 領域が第 1 領域の周囲を取り囲むような帯状のネットワーク構造を形成していた。これより、Fig. 1 に示すような微構造を有する $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体が得られたことを確認できた。以下、この複合体を帯状ネットワーク分散複合体と記載する。

帯状ネットワーク分散複合体の相対密度は、第 1 領域の Si_3N_4 出発原料に関係なく約 97.5% であり、 Si_3N_4 単体と同程度の緻密性を有することがわかった。

Fig. 2 Fabrication process of belt-like network $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composites.

Fig. 3 SEM photographs of belt-like network $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composites [SN-ESP/25 (SN-SC)].

3・2 超塑性変形

Fig. 4 に、帯状ネットワーク分散 SN-E10/25 (SN-SC) 複合体の真応力および公称応力-真歪み曲線を示す。図上部の第 2 軸に公称歪みを示した。帯状ネットワーク分散 SN-E10/25 (SN-SC) 複合体の超塑性変形量（公称ひずみで評価）は、約 70% であり、 Si_3N_4 単体の変形量に比べると小さかった。しかしながら、 SiC 粒子を均一混合した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10%SiC}$ および $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-20%SiC}$ 複合体の超塑性変形量に比べると、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-20%SiC}$ 複合相による帯状ネットワーク構造を形成しているにも関わらず、超塑性変形量は、帯状ネットワーク分散 SN-E10/25 (SN-SC) 複合体の方が大きいことがわかった。これらの結果より、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体の超塑性変形において、 Si_3N_4 単相中に $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-20%SiC}$ 複合体の帯状ネットワーク構造を形成させることにより、均一分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10%SiC}$ および $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-20%SiC}$ 複合体を上回る超塑性変形が得られることがわかった。

一方、均一分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体における SiC 添加量と超塑性変形の関係について調べてみると、 SiC 添加量を 20wt% から 10wt% に減少することにより、変形応力が激減し、超塑性変形量が大幅に増大した。これは、 SiC 添加量を同範囲で減少した場合、 SiC 粒子の分散状態がネットワーク状分散から均一分散に変化し、クリープ変形が促進されたことに関連していると推定される。¹⁾

このような結果を考慮すると、帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体において、第 2 相 ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合相) の SiC 添加量を 20wt% から 10wt% に減少することにより、超塑性変形の大幅な促進が期待できる。

超塑性変形の促進に大きな影響を及ぼす重要なパラメータとして初期ひずみ速度がある。Fig. 5 に、帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体における超塑性変形と初期ひずみ速度の関係を示す。組成は SN-ESP/25 (SN-10SC) である。初期ひずみ速度を $4 \times 10^{-5} 1/\text{s}$ から $2 \times 10^{-5} 1/\text{s}$ に減少した場合、初期の変形応力が減少すると共に、変形量が 5 倍以上増大し、その結果、150% 程度の超塑性

Fig. 5 Effect on the superplastic deformation of initial strain rates in belt-like network $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composites [SN-ESP/25 (SN-10SC)].

変形を示すようになった。初期ひずみ速度が超塑性変形に及ぼす影響については、従来の均一分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体について報告されている結果³⁾と比べると、同一の初期ひずみ速度において帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体の超塑性変形量が 4 倍弱大きいことがわかった。この場合、組成が同一である一方、添加量が異なるためその影響を考慮する必要があるが、均一分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体に比べて初期ひずみ速度の依存度が高いと考えられた。

以上の結果から超塑性変形量を増大させるためには、① SiC 添加量を 20wt% から 10wt% に減少し、②初期ひずみ速度を $4 \times 10^{-5} 1/\text{s}$ から $2 \times 10^{-5} 1/\text{s}$ に減少することにより大きな超塑性変形を発現できることが示唆された。

この効果を確認するために、 SiC 添加量が 10wt% である帯状ネットワーク分散 SN-ESP/25 (SN-10SC) の超塑性変形量を評価した結果を Fig. 6 に示す。この図からわか

Fig. 4 True-stress/true-strain curves of belt-like network $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composites, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composites (uniform dispersion) and monolithic Si_3N_4 .

Fig. 6 Improvement of superplastic deformation of belt-like network $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composite with decreasing in SiC contents : SN-ESP/25 (SN-10SC).

Fig. 7 Microstructure of SN-E10/25 (SN-SC) composite before and after superplastic deformation at 1873K with the initial strain rate of 4×10^{-5} /s.

るように, SN-ESP/25 (SN-10SC) の応力-ひずみ曲線において, 変形初期の応力が Si_3N_4 単体に比べて低くなり, その後は, 両者とも同程度の応力となって変形した. 帯状ネットワーク分散 SN-ESP/25 (SN-10SC) 複合体の超塑性変形は, 変形量が 200% に到達しても Si_3N_4 単体と同様に破断せず, 装置上の理由から評価を中断したが, さらに継続して変形が進む挙動を示した. これらの結果から, Si_3N_4 単体に近い超塑性変形量に到達することが期待された.

3・3 超塑性変形による微構造変化

Fig. 7 に, SiC 添加量 20wt% の帯状ネットワーク分散 SN-E10/25 (SN-SC) 複合体における超塑性変形前後の微構造変化を示す. 第 1 領域および第 2 領域の Si_3N_4 結晶粒はいずれも, 図からわかるように, 超塑性変形に伴って引張方向 (図の上下方向) に配向した. しかしながら, 第 1 領域の Si_3N_4 結晶粒は, 超塑性変形後において引張方向に優先的に粒成長する様子が観察されたが, 第 2 領域においては, Si_3N_4 結晶粒の粒成長が第 1 相に比べて大幅に小さくなっていることがわかった. これは, SiC 粒子が Si_3N_4 結晶粒の成長を抑制しているためと考えられる.⁹⁾

一方, 200% 以上の超塑性変形を示した SN-ESP/25 (SN-10SC) 複合体の超塑性変形後の微構造を Fig. 8 に示す. SN-ESP/25 (SN-10SC) 複合体における超塑性変形後の Si_3N_4 結晶粒は, 第 1 領域および第 2 領域とも引張方向に配向が進むと共に, 大きく粒成長する様子が観察された. 特に, 第 2 領域の Si_3N_4 結晶粒は, Si_3N_4 出発原料

Fig. 8 Microstructure of SN-ESP/25 (SN-10SC) composite with SN-ESP as the starting Si_3N_4 powder after superplastic deformation; (a) the first domain, (b) the second domain.

として同じ SN-E10 を用いているにもかかわらず, Fig. 7 に示した SN-E10/25 (SN-SC) 複合体に比べて Si_3N_4 結晶粒が引張方向に著しく粒成長する現象が認められた. このような微構造変化から, 帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体において 200% を超える超塑性変形が得られた効果は, SiC 添加量の減少によって, 第 2 領域の Si_3N_4 結晶粒が引張り方向に回転および配向しながら粒成長すると共に, 帯状のネットワーク構造が引張方向に偏平化し, それに伴って, 第 1 領域の Si_3N_4 結晶粒が配向および粒成長しやすくなったことが大きく影響していると考えられる.

3・4 耐クリープ性

Fig. 9 に, SN-E10 を Si_3N_4 出発原料とした帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体, 均一分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10SiC}$ 複合体および Si_3N_4 単体のクリープ歪み速度を示す. クリープ歪み速度は, Si_3N_4 単体 > 均一分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10SiC}$ 複合体 > 帯状ネットワーク分散 SN-E10/25 (SN-SC) 複合体の順位に大きくなった. 帯状ネットワーク分散 SN-E10/25 (SN-SC) 複合体は, 全体としての SiC 添加量が 5% 程度であり, SiC 添加量としては均一分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10SiC}$ 複合体より 5% 少ないことになる. しかしながら, 帯状ネットワーク分散 SN-E10/25 (SN-SC) 複合体の歪み速度は, 均一分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10SiC}$ 複合体の場合に比べて小さくなった.

このような結果から, 帯状ネットワーク分散 SN-E10/25 (SN-SC) 複合体は, 高い耐クリープ性の発現に有効であると考えられた.

以上のような帯状ネットワーク分散 SN-E10/25 (SN-SC) 複合体における耐クリープ性に関する結果, および前記の超塑性変形に関する結果を考慮すると, 帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体は, 窒化ケイ素単体に近い超塑性変形性を発現できると共に, 高い耐クリープ変形性も発現できる可能性があることがわかった.

4 結 論

Si_3N_4 単相で構成される第 1 相の周囲を, 帯状の $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合相が取り囲むようなネットワーク構造に分散制御した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体を作製し, その超塑

性変形性を評価すると共に, その耐クリープ性についても調べた.

(1) 帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体は, Si_3N_4 単相と同様, 200% を超える超塑性変形を示した.

(2) 帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体の超塑性変形性は, 均一分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10SiCwt\%}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-20wt\%SiC}$ 複合体に比べて大きかった.

(3) 帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体の超塑性変形性は, SiC 添加量に大きく依存し, 第 2 領域の SiC 添加量を 20wt% から 10wt% に減少することにより変形量が大幅に増大した.

(4) 耐クリープ性は, 帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体 > 均一分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体 > Si_3N_4 単体の順であった.

(5) 帯状ネットワーク分散 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 複合体において, 高い超塑性変形性と耐クリープ性を両立させることができる可能性を得た.

参 考 文 献

- 1) K. Yamada and N. Kamiya, "High temperature mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites with network structures of second phases", Materials Science and Engineering, A261, pp.270-277 (1999).
- 2) W. J. Kim, M. Taya, K. Yamada and N. Kamiya, "Percolation study on electrical receptivity of $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites with segregated distribution", Journal of Applied physics, Vol.83, No.5, pp.2593-2598 (1998).
- 3) T. Rouxel, F. Wakai and K. Izaki, "Tensile Ductility of Superplastic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Composites", Journal of the American Ceramic Society, Vol.75, No.9, pp.2363-2372 (1992).
- 4) F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara, "A Superplastic Covalent Crystal Composite" Nature, Vol.344, pp.421-423 (1990).
- 5) M. Mitomo, H. Hirotsuru, H. Suematsu and T. Nishimura, "Fine-Grained Silicon Nitride Ceramics Prepared from β -Powder", Journal of the American Ceramic Society, Vol.78, No.1, pp.211-214 (1995).
- 6) F. Rossignol, T. Rouxel, J.-L. Besson, P. Goursa and P. Lespade, "Superplasticity in silicon nitride through the α to β phase transformation", Journal of Physics, III, France 5, pp.127-134 (1995).
- 7) N. Kondo, T. Ohji, Y. Suzuki and T. Nagano, "Effect of α -Phase on Superplastic Behavior of Silicon Nitride", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.107, No.4, pp.388-390 (1999).
- 8) A. Suda, I. Tajima, M. Ishii, M. Tada, Y. Ukyo and S. Wada, "ECR-Plasma Etching of Silicon Nitride Ceramics", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.101, No.2, pp.217-220 (1993).
- 9) K. Nihara and A. Nakahira, "Research Trend of Nano-Composites Ceramics", Kinzoku, Vol.62, No.4, pp.13-18 (1992).

Fig. 9 Apparent creep rates of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites and monolithic Si_3N_4 at 1473K under applied stress of 100MPa.