

질화규소 이중 층상재료에서 코팅층의 파괴에 관한 연구: I. Elastic/Plastic Mismatch의 영향

이기성 · 이승건* · 김도경
한국과학기술원 재료공학과
*미국 표준과학연구소
(1997년 10월 28일 접수)

A Study on the Coating Fracture in Silicon Nitride Bilayer: I. Effect of Elastic/Plastic Mismatch

Kee Sung Lee, Seung Kun Lee* and Do Kyung Kim

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon. 305-701

*Materials Science and Engineering Laboratory,

National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD20899, USA

(Received October 28, 1997)

요 약

질화규소/질화규소-질화붕소 이중 층상재료에서 질화규소 코팅층의 파괴에 대한 elastic/plastic mismatch의 영향을 Hertzian indentation 시험법을 이용해 고찰하였다. 질화붕소를 각각 5wt%와 30wt%로 첨가비를 다르게 하여 서로 다른 mismatch를 갖는 이중 층상재료를 제조한 후 초경 구형압자를 이용하여 Hertzian 균열을 유도하였다. 그 결과 코팅층과 기판층 간의 elastic/plastic mismatch가 큰 재료일수록 압축응력하에서 코팅층의 파괴를 쉽게 유도한다는 사실을 발견하였으며, 이는 mismatch로 인하여 코팅층에 유발된 bending stress가 파괴를 유도하였기 때문으로 생각되었다.

ABSTRACT

Effect of elastic/plastic mismatch on the fracture of Si_3N_4 coating in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ bilayer was investigated by Hertzian indentation testing. A different amount of mismatch between two layers was induced by different BN addition in the substrate layer, and Hertzian cracks were induced by using WC ball indenter. As a result, as the elastic/plastic mismatch between coating and substrate layer increased, the coating fracture easily occurred. A bending stress induced by different elastic/plastic mismatch was main reason to cause the fracture of coating.

Key words : Coating fracture, Contact damage, Elastic/plastic mismatch, Hertzian test

1. 서 론

최근 들어 코팅에 대한 많은 연구가 진행되어 실용화에의 적용이 활발한 단계에 이르게 되었다. 이 중에서도 특히 금속 위에 세라믹을 코팅하여 열적 기계적 특성을 향상시키려는 노력이 많이 이루어지고 있다.^{1,2)} 대부분의 금속은 세라믹스 재료에 비해 고온이나 마모 등에 약한 특성을 나타내므로, 상대적으로 고온특성이 우수하고 내마모성이 뛰어난 세라믹스를 코팅하여 그 특성을 향상시키는데 주목적이 있다. 즉 코팅 시스템을 디자인

하는데 있어서 코팅층의 보호성능과 코팅시킴고자 하는 재료의 원래 성질을 동시에 발현시키고자 하는 것이 그 목적이다.

이러한 실제적인 코팅 시스템에서 문제점중의 하나는 제조공정 도중이나 제조 직후 혹은 사용도중 코팅층이 박리, 파괴되는 현상이다.^{3,4)} 이러한 코팅층의 파괴현상은 코팅층 내에 열적, 기계적인 내부응력이 존재할 때 일어날 수 있다. 지금까지 대부분의 코팅층에 대한 연구는 주로 두 층의 열팽창계수 차에 의해 냉각시 형성될 수 있는 잔류응력과, 제조 후 약한 강도를 갖는 계면의

delamination에 기인한 파괴현상에 관해 주로 이루어졌다. 그러나, 때로는 기판층의 변형등의 영향에 의해 파괴되는 수가 있으며⁴⁾, 이에 대한 계통적인 연구는 이루어지지 않고 있는 실정이다. 특히 상대적으로 soft한 기판층에 상대적으로 hard한 층을 코팅시킬 경우 이 두층간의 elastic/plastic mismatch가 코팅층의 파괴에 구체적으로 어떤 영향을 주어 파괴가 일어나는가에 대한 연구는 거의 전무하다.

한편 세라믹 시스템은 압축응력에는 강하고 인장응력에는 약한 단점이 있으므로 많은 연구가 인장응력이 걸렸을 때의 재료의 거동에 그 관심이 집중되어 있다. 그러나, 많은 분야의 구조 세라믹스 응용 시에는 베어링이나 절삭공구 등과 같이 접촉하중의 환경에 놓이는 경우가 많이 있으며, 따라서 접촉하중에 의한 파괴거동에 관한 연구가 요구되고 있다.⁵⁾

따라서 본 연구에서는 hard/soft 코팅시스템에 있어서 elastic/plastic mismatch를 정량적으로 조절하고, 재료에 접촉하중이 걸리는 Hertzian indentation 방법^{6,7)}을 이용하여, 이층 층상간의 mismatch가 코팅층의 파괴에 어떤 영향을 주는지 밝히고자 하였다. 본 연구에서는 질화규소로 코팅된 질화규소-질화붕소 시스템을 선택하였는데 이는 질화규소-질화붕소 시스템에서 elastic/plastic 특성을 질화붕소의 첨가량을 통해 쉽게 제어하는 것이 가능하기 때문이다.^{8,9)} 즉 질화붕소 첨가량을 증가 시킴으로써, 질화규소/질화규소-질화붕소 이층 층상재료에 있어서 두 층간의 elastic/plastic mismatch의 증가를 유도할 수 있다.

코팅층의 변형과 파괴를 유도하기 위해서 Hertzian indentation 방법이 사용되었다. 이 방법은 편평하고 경면 연마된 재료의 표면에 일정하중으로 탄성계수가 높고 단단한 구형압자를 눌러 재료 표면으로부터 원추형 균열을 유도하는 방법이다. 유도된 균열과 파괴거동을 광학현미경의 Nomarski contrast 하에서 시편을 관찰하여, elastic/plastic mismatch가 코팅층의 파괴에 끼치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 이층 층상재료 소결체의 제작

질화규소/질화규소-질화붕소 시스템에서 각 층의 재료의 분말을 준비한 후 적층하여 고온가압소결을 행하여 이층 층상재료를 제조하였다. 각 층의 분말들은 다음과 같은 원료처리를 거쳐 제조되었다. 먼저 코팅층으로 사용된 질화규소 혼합체를 제조하였는데, 이 혼합체는 α -Si₃N₄(UBE-SN-E10, Ube Industries, Tokyo, Japan)에 2 wt%의 Al₂O₃(AKP50, Sumitomo Chemical Co.

Ltd., Tokyo, Japan), 5 wt%의 Y₂O₃(H.C.Starck GmbH, Goslar, Germany) 그리고 1 wt% MgO(High Purity, Baikowski Co., NC, U.S.A.)가 소결조제로 첨가되었다. 기판층으로 쓰인 재료의 혼합분말은 질화붕소(Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, U.S.A.)분말을 이 질화규소 혼합체에 각각 5 wt%와 30 wt% 첨가시켜 제조하였다. 각 혼합분말은 이소프로판올 용액 내에서 알루미늄나 불과 함께 24시간 동안 ball milling에 의해 혼합한 후, 얻어진 slurry를 후드 및 오븐에서 건조한 후 체가름 하여 얻어진다. 얻어진 분말들을 차례로 흑연도가니 내에서 적층 한 후 1730°C 에서 1시간 동안 30 MPa의 압력으로 가압하면서 고온가압소결(hot pressing)을 행하였다.

얻어진 소결체는 다이아몬드로 절단한 후 다이아몬드 grinder를 이용, 코팅층의 두께를 약 400 μ m까지 감소시켜 두께를 조정하였으며, 6, 3, 1 μ m의 다이아몬드 paste를 이용 경면연마(polishing)를 행하였다. 그 후 CF₄와 O₂의 혼합가스 내에서 각 소결체의 연마면을 플라즈마 에칭 하여 주사전자현미경(SEM)으로 미세구조를 고찰하였다. 한편 각 소결체의 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용 측정하였다.

2.2. Indentation 시험

Hertzian indentation 기법을 이용하여, 경면 연마된 각 재료의 표면에 가해진 접촉하중 하에서의 damage zone크기를 측정한 후 indentation stress-strain 곡선을 구하였다.⁶⁾ 이층 층상재료에 사용된 각각의 단상재료(monolith)에 대해 곡선을 구하였으며, 각 시편들은 시험전 금으로 코팅하였다. 구형압자의 크기 r , 가해진 접촉하중 P , 접촉반경(damage zone의 반경) a 로부터 indentation stress($p_0 = P/\pi a^2$)와 indentation strain(a/r)의 값을 계산하였다. 이 때 사용한 구형압자는 반경 1.98-12.7 mm의 범위 내에서 초경재질의 구를 사용하였고, 가해진 하중은 최고 $P=4000$ N 까지 이었다. 이 곡선으로부터 탄성계수(elastic modulus), 항복점(yield stress), 그리고 가공경화계수(strain hardening coefficient) 값을 구하였다. 항복점(yield stress), Y 는 곡선의 기울기 변화와 처음 impression이 생기는 하중을 실험에 의해 결정하여 P_Y 를 알아낸 후 다음 식에 의해 계산하였다.

$$P_Y = P_1 / \pi a^2 = 1.1Y \tag{1}$$

탄성계수(Elastic modulus, E)와 가공경화계수(strain hardening coefficient, α)는 곡선의 탄성영역($\sigma \leq Y$)과 소성영역($\sigma \geq Y$)에서 다음 식에 의해 알아낼 수 있다.^{10,11)}

$$\sigma = E \varepsilon \quad (\sigma \leq Y) \quad (2)$$

$$\sigma = Y + \alpha(\varepsilon E - Y) \quad (\sigma \geq Y) \quad (3)$$

위 식에서 α 과 ε 은 각각 uniaxial compression stress 와 strain을 나타내며, 식 (3)의 α 는 실험치와 유한요소분석(FEM)에 의한 결과의 상호비교를 통해 $0 \leq \alpha \leq 1$ 의 범위 내에서 결정된다.

한편 잔류응력과 mismatch의 영향을 알기위해 이층 층상재료로 제조된 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}30\text{wt}\%\text{BN}$ 소결체의 계면부근 및 계면에서 먼 부분에 Vickers 압흔실험을 실시하여 균열의 거동을 고찰하였다. 이 때 가해진 하중은 100 N 이었다.

접촉하중에서의 파괴 및 손상거동을 규명하기 위해 먼저 각 재료의 시편을 "bonded-specimen" 방법으로 제조하였다. 이 방법은 동일한 재료의 $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 의 막대모양의 시편을 2개 준비한 후 접착제로 결합시켜 제조하는 방법이다. 5 wt%와 30 wt%의 질화붕소가 첨가된 이층 층상재료의 각 시편의 상면을 경면 연마한 후 계면 중앙위치에 반경 1.98 mm의 초경 구형압자를 이용, 하중을 $P=2000\text{-}4000\text{ N}$ 으로 변화시키면서 indentation을 행하였다. Indentation된 시편의 접착제를 제거하여 분리시킨 후 시편의 단면을 광학현미경으로 Nomarski contrast 하에서 관찰하여 재료의 파괴거동을 고찰하였다. 이러한 거동을 유한요소해석법(FEM) 알고리즘을 이용해 양적인 응력분석을 행하여 구해진 최대 인장응력값과 비교, 해석하였다.⁹⁻¹¹⁾

3. 결과 및 고찰

이층 층상재료에 있어서 코팅층과 기판층간의 elastic/plastic mismatch는 기판층 내에 첨가된 질화붕

소의 첨가량(5wt%와 30wt%)에 의해 조절되었다. 첨가량이 조절된 질화붕소를 함유한 이층 층상재료 소결체의 계면부근에서의 미세구조 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 위 부분이 코팅층, 검은색 상을 포함하고 있는 부분이 기판층을 나타낸다. 코팅층과 기판층에 관계없이, 그리고 기판층의 조성에 관계없이 질화붕소의 미세구조는 거의 동일함을 알 수 있다. 기판층의 검은색 상은 기공이 아니고 질화붕소가 있었던 위치를 의미하는데, 이는 플라즈마 에칭도중 질화붕소가 휘발(evaporation)되는데 기인한 것이다. 비교적 균일하게 분포된 질화붕소는 고온가압소결(hot pressing)에 기인해 계면에 평행한 방향으로 배열되어있다. 미세구조 사진에서 기공을 관찰할 수 없었으며, 이러한 완전치밀화의 결과는 상대밀도 99%이상의 밀도측정 결과와 잘 일치하였다.

이층 층상재료에 사용된 각 층의 단상 소결체에 대해 Fig. 2와 같이 Hertzian indentation 방법에 의해 indentation stress-strain 곡선을 얻어 소결체들의 elastic/plastic mismatch정도를 정량화 하였다. Hertzian indentation방법에 의하면 Fig. 2와 같이 경면연마된 재료의 표면을 반경 r 의 구형압자를 이용, 하중 P 로 압축한 후 얻어진 damage zone의 반경 a 를 광학현미경 상에서 측정함으로써 indentation stress-strain 곡선을 얻을 수 있다. 5 wt%와 30 wt%의 질화붕소가 각각 첨가된 소결체들에 대해 측정 및 계산된 데이터들을 도시한 결과는 각각 Fig. 3 및 4와 같다. 그림에서 각 데이터는 실험치를 나타내며, 실선은 유한요소해석에 의한 결과치를 나타낸다. 비교를 위해 각 그림에 코팅층의 질화붕소 재료에 해당하는 측정결과를 삽입하였다. 각 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 기판층 내의 질화붕소량이 많은 경우가 코팅층과 기판층의 각 indentation stress-strain curve의 차가 더 커짐을 알 수 있다. 이는 코팅층

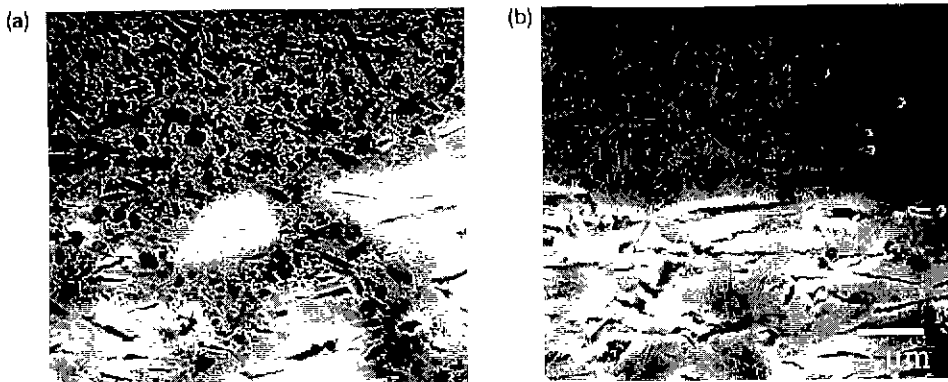


Fig. 1. SEM micrographs of Si_3N_4 coated bilayer with (a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{wt}\%\text{BN}$ substrate and (b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}30\text{wt}\%\text{BN}$ substrate.

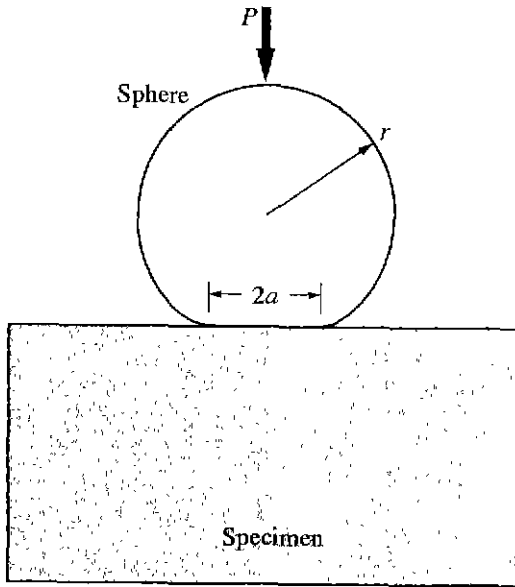


Fig. 2. Schematic diagram of Hertzian indentation

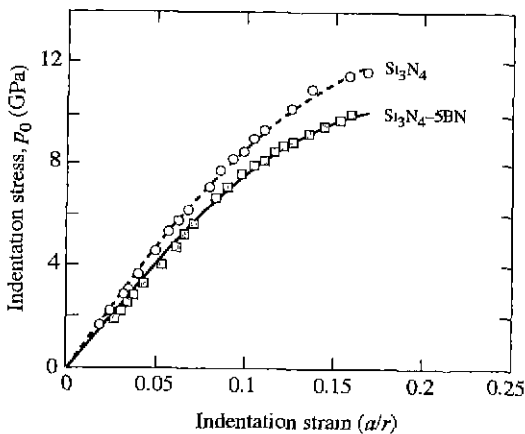


Fig. 3. Indentation stress - strain curves for Si_3N_4 -5wt% BN composites. Upper dashed curve is for Si_3N_4 monolith material and lines indicate FEM predictions.

과 기판층간의 elastic/plastic mismatch가 증가함을 의미한다. 즉 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ -30wt%BN의 이층 층상재료 소결체가 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ -5wt%BN의 소결체보다 elastic/plastic mismatch가 더욱 크다. Indentation stress-strain곡선의 비선형성이 증가하는 이유는 질화붕소의 첨가로 재료가 상대적으로 soft해지면서 가해진 하중에서의 damage zone이 그만큼 증가한다는 의미로써, damage를 흡수할 수 있는 영역이 증가하는 준소성거동(quasi-plastic behavior)을 보이기 때문이다.⁸⁾ 이는 질

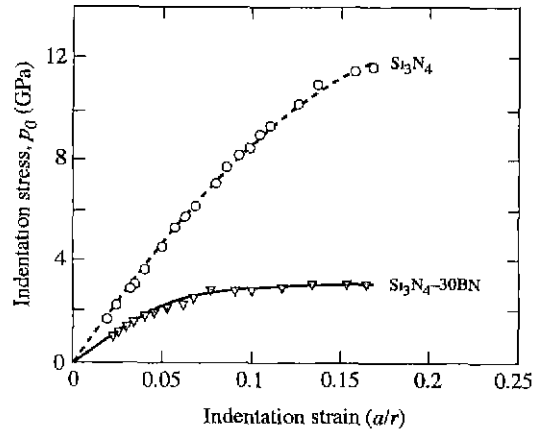


Fig. 4. Indentation stress - strain curves for Si_3N_4 -30wt% BN composites. Upper dashed curve is for Si_3N_4 monolith material and lines indicate FEM predictions.

Table 1. Characteristics of Si_3N_4 and Si_3N_4 -BN composites

Monolithic material	Si_3N_4	Si_3N_4 -5wt% BN	Si_3N_4 -30wt%BN
Elastic modulus, E (GPa)	320	278	119
Yield stress, Y (GPa)	8.4	6.7	1.6
Yield stress/Elastic modulus	0.0263	0.0241	0.0134
Strain hardening coefficient, α	0.7	0.5	0

화붕소의 첨가량이 증가하면 Table 1에 나타난 바와 같이 탄성계수, 항복점, Y/E , 그리고 가공경화계수 값이 감소하는데 기인한다. 이 값들로부터 elastic mismatch, E_1/E_2 와 plastic mismatch, Y_1/Y_2 , α_1/α_2 가 각각 정의될 수 있다. 여기서 mismatch 값은 1에서 벗어날수록 크다. Table에 나타난 결과들로부터 mismatch 값은 모두 5 wt%의 BN이 첨가된 소결체보다 30 wt%의 질화붕소가 첨가된 소결체가 큰 값을 가진다는 것을 계산할 수 있다.

이러한 큰 elastic/plastic mismatch의 존재는 Fig. 5와 같이 제면 근처의 Vickers 균열거동을 관찰함으로써 다시 확인될 수 있다. 이 때 압흔 위치는 계면으로부터 먼 경우(Fig. 5(a))와 계면에 근접한 경우(Fig. 5(b))로 다르게 하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 elastic/plastic mismatch가 큰 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ -30wt%BN의 이층 층상재료 소결체인 경우, 계면으로부터의 압흔 위치에 따라 균열의 거동에 큰 차이를 보이게 되는데,

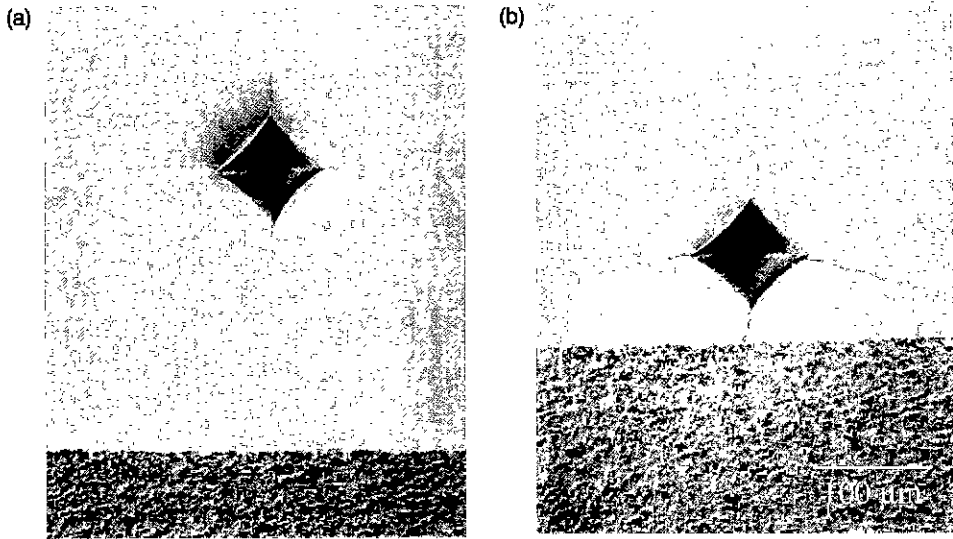


Fig. 5. Micrographs of Vickers radial cracks in Si_3N_4 coatings(upper layer) with Si_3N_4 -30wt%BN substrates (lower layer): indent distance is (a) away from the interface and (b) near the interface.

그림에서와 같이 계면근처에서 mismatch가 작은 쪽 방향으로 계면에 평행한 방향의 Vickers균열이 휘게 된다. 균열이 휘게 되면서 그 길이도 증가되는 현상도 관찰된다. 이러한 결과는 mismatch가 균열에 끼치는 영향을 고찰한 Lardner의 결과¹²⁾와도 잘 일치하는 현상이다. 한편 계면에 수직인 방향의 Vickers 균열에 주목하면 균열의 전파방향이 계면을 따라 일어나지 않고 계면을 통과하여 아래층으로 진전되는 것을 볼 수 있는데 이는 계면이 강하게 결합되어 있음을 의미한다.¹³⁾

이상에서와 같이 서로 다른 elastic/plastic mismatch를 갖는 각 재료에 대해 코팅층의 두께를 약 400 μm 로 유사하게 조절한 후 동일하중에서 ($P=2000\text{ N}$) 같은크기의 구형압자($r=1.98\text{ mm}$)로 Hertzian indentation을 행하여 원추형 균열(cone crack)을 유도하고자 하였다. 그 결과 파괴거동을 광학현미경으로 고찰한 사진을 Fig. 6에 나타내었다. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ -5wt%BN의 경우 재료표면으로부터 원추형 균열이 관찰되지 않은 반면, 상대적으로 mismatch가 큰 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ -30wt%BN 소결체의 경우 표면으로부터의 원추형 균열뿐만 아니라, 계면으로부터 시작되어 위쪽 방향으로 전파하는 수직형 균열(transverse crack)이 관찰되었다. Mismatch가 상대적으로 큰 경우 기판층의 손상 영역도 관찰할 수 있다. 이러한 파괴거동은 두 재료에 가해진 하중이 증가할수록 더욱 명확해진다. Fig. 7의 (a)에서와 같이 5wt%의 질화붕소가 첨가된, 두 층간의 mismatch가 상대적으로 적은 재료의 경우 4000 N의 하중에서도 코팅층의 파괴가 거의 일어나지 않은 반면 mismatch가 큰 30 wt%의 질화

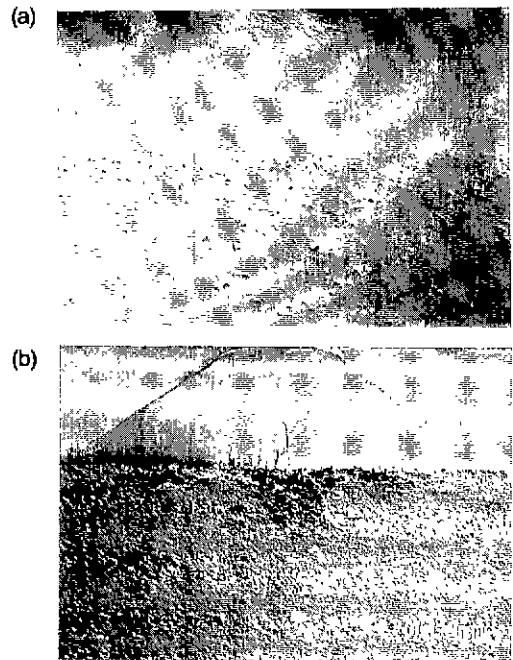


Fig. 6. Contact damage of 400 μm Si_3N_4 coated bilayer with (a) Si_3N_4 -5wt%BN substrate and (b) Si_3N_4 -30wt% BN substrate under $P=2000\text{ N}$ using WC sphere with radius of $r=1.98\text{ mm}$.

붕소가 첨가된 재료에 있어서는 3000 N의 하중에서도 코팅층 내의 많은 균열들이 관찰되었다. 이러한 결과는 두 층간의 mismatch가 코팅층의 파괴에 큰 영향을 끼친

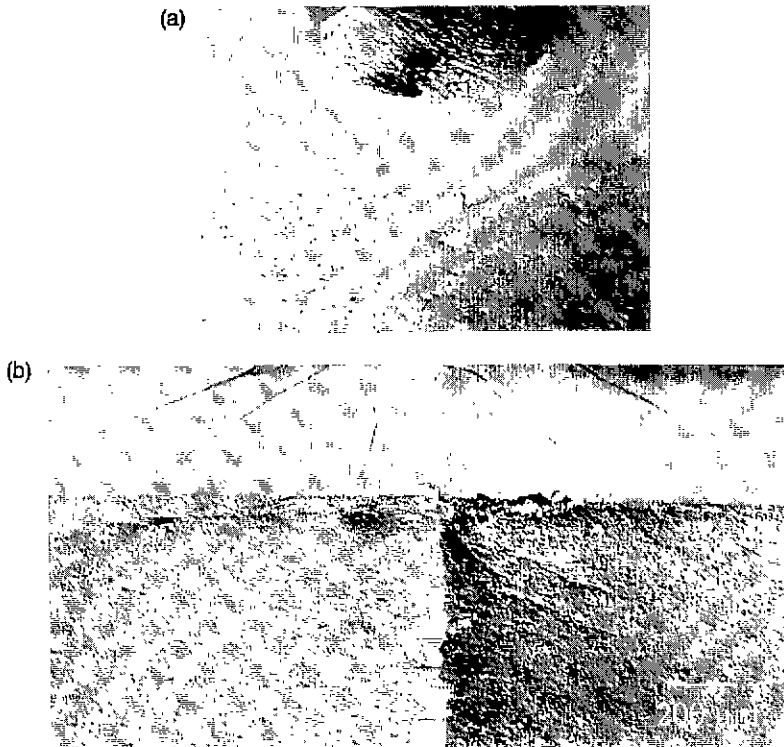


Fig. 7. Contact damage of 400 μm Si₃N₄ coated bilayer with (a) Si₃N₄-5wt%BN substrate under P=4000 N and (b) Si₃N₄-30wt%BN substrate under P=3000 N using WC sphere with radius of r=1.98 mm.

Table 2. Maximum Tensile Stress under P=2000 N Contact Loading in 400 μm Coated Bilayer

Substrate material	Si ₃ N ₄ -5wt%BN	Si ₃ N ₄ -30wt%BN
Intertace region	0.20 GPa	4.50 GPa
Surface region	2.75 GPa	2.75 GPa

다는 사실을 제시하여 준다. 이러한 파괴거동이 나타나는 이유를 알기 위해 유한요소해석으로 재료내 최대 인장응력을 구하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 도표와 같이 질화붕소 함량이 낮은 Si₃N₄/Si₃N₄-5wt%BN의 경우 표면응력이 계면에서의 응력보다 큰 반면, Si₃N₄/Si₃N₄-30wt%BN의 경우 계면응력이 표면에서의 응력보다 큼을 알 수 있다. 즉 첨가된 질화붕소의 양에 따라 최대인장응력에 해당하는 부위가 다를 수 있고, 이것이 서로 다른 파괴거동이 나타난 이유에 해당된다. 즉 elastic/plastic mismatch가 상대적으로 큰 재료의 경우 코팅층이 hard하고 기판층이 soft 하므로 압축응력을 받을 때 계면부근에 큰 최대 인장응력이 걸리게 되므로 코팅층이 휘어지는 현상이 발생, 보다 많은 종류의 균열을 유도하고 코팅층의 파괴를 유도하게 된다. 그러나 mismatch가 큰 경우에도 그 파괴거동이 코팅층 내로 제

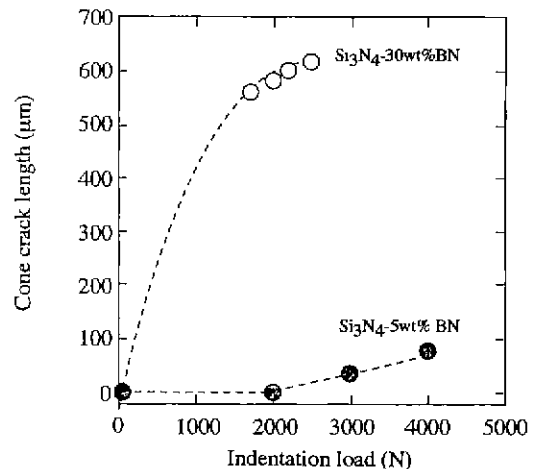


Fig. 8. Plot of cone crack length as a function of indentation load for 400 μm Si₃N₄ coated Si₃N₄-BN bilayer.

한되는 특징을 보인다. 각 재료에 하중을 증가시키면서 발생한 균열들 중 가장 큰 길이와 깊이를 도시한 결과, Fig. 8과 같이 균열의 길이는 가해진 하중에 따라 증가하는 반면, mismatch의 대소에 관계없이 Fig. 9에서와 같

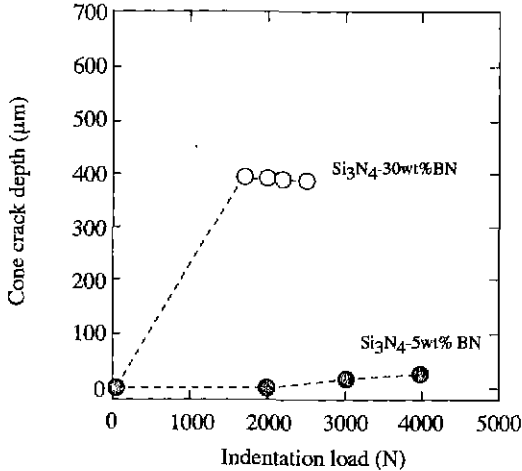


Fig. 9. Plot of cone crack depth as a function of indentation load for 400 μm Si_3N_4 coated Si_3N_4 -BN bilayer.

이 그 깊이는 하중증가에 따라 거의 동일함을 알 수 있다 ($P \geq 1800$ N). 이는 가해진 하중의 증가에 따라 균열의 전파가 이루어지지 않고 억제되는 것을 의미한다. 따라서 mismatch가 큰 재료라 하더라도 damage 흡수를 일으키는 기관층의 영향에 의해 균열의 전파가 비교적 억제되어 재료의 파괴가 코팅층 내로 제한되는 결과를 보임으로써 damage에 강한 재료로의 활용이 기대된다.

4. 결 론

질화규소/질화규소-질화붕소 이층 층상재료에서 두 층간의 elastic/plastic mismatch가 코팅층의 파괴에 끼치는 영향을 알기 위해 질화규소로 코팅된 Si_3N_4 -5wt%BN 및 Si_3N_4 -30wt%BN의 두가지 system을 준비하였으며, 질화규소 내에 질화붕소의 첨가량이 큰 경우 코팅 재료와의 mismatch가 증가함을 indentation stress-strain 곡선과 Vickers 균열고찰을 통해 확인하였다.

코팅두께를 400 μm 로 조절한 두 재료에 대해 반경 1.98 mm의 초경 구형압자를 사용하여 압축응력을 가하는 Hertzian indentation 실험을 행한 결과, 동일조건에서 mismatch가 상대적으로 큰 Si_3N_4 / Si_3N_4 -30wt%BN의 경우 코팅층의 파괴가 더 진전되었음을 발견하였으며, 이는 hard한 코팅층과 soft한 기관층간의 elastic/plastic mismatch에 기인한 코팅층의 bending 현상이 코팅층의 파괴를 유도하였기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 재료계면공학 연구센터의 지원으로 미국

표준과학연구소(NIST)의 B.R. Lawn 박사와의 국제 공동연구의 일환으로 수행되었으며, FEM 분석을 행하여 준 NIST의 Sataporn Wuttiphon, plasma etching과 SEM 분석에 도움을 준 KAIST의 이시우, 김재현에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Pajares, L. Wei, B. R. Lawn, N. P. Padture and C. C. Berndt, "Mechanical Characterization of Plasma Sprayed Ceramic Coatings on Metal Substrates by Contact Testing," *Mat. Sci. Eng.*, **A208**, 158-165 (1996).
2. A. H. Bartlett and R. D. Maschio, "Failure Mechanisms of a Zirconia-8wt% Yttria Thermal Barrier Coating," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(4), 1018-24 (1995).
3. A. G. Evans and J. W. Hutchinson, "On the Mechanics of Delamination and Spalling in Compressed Films," *Int. J. Solids Structures*, **20**(5) 455-66 (1984).
4. J. C. Knight, T. F. Page and I. M. Hutchings, "The Influence of Substrate Hardness on the Response of TiN-Coated Steels to Surface Deformation," *Thin Solid Films*, **177**, 117-132 (1989).
5. B. R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, ed.2, 1993.
6. F. Guiberteau, N. P. Padture, H. Cai and B. R. Lawn, "Indentation Fatigue: A Simple Cyclic Hertzian Test for Measuring Damage Accumulation in Polycrystalline Ceramics," *Phil. Mag. A.*, **68**(5), 1003-16 (1993).
7. B. R. Lawn, N. P. Padture, H. Cai and F. Guiberteau, "Making Ceramics Ductile," *Science*, **263**, 1114-16 (1994).
8. K. S. Lee, S. K. Lee and D. K. Kim, "Quasi-Plasticity of Si_3N_4 -BN Composites," *Korean Journal of Materials Research*, submitted for publication, (1997).
9. K. S. Lee, S. Wuttiphon, X. Z. Hu, S. K. Lee and B. R. Lawn, "Contact-Induced Transverse Fractures in Brittle Layers on Soft Substrates A Study on Silicon Nitride Bilayers," *J. Am. Ceram. Soc.* (in press).
10. A. C. Fischer-Cripps and B. R. Lawn, "Stress Analysis of Contact Deformation in Quasi-Plastic Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(10) 2609-18 (1996).
11. A. C. Fischer-Cripps, B. R. Lawn, A. Pajares and L. Wei, "Stress Analysis of Elastic-Plastic Contact Damage in Ceramic Coatings on Metal Substrates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(10) 2619-25 (1996).
12. T. J. Lardner, J. E. Ritter, M. L. Shiao and M. R. Lin, "Behavior of Indentation Cracks Near Free Surfaces and Interfaces," *Int. J. Fract.*, **44**, 133-43 (1990).
13. M.-Y. He and J. W. Hutchinson, "Crack Deflection at an Interface Between Dissimilar Elastic Materials," *Int. J. Solids Struct.*, **25**(9), 1053-67 (1989).