

## 층상구조 재료의 소결: 출발물질이 소결결함 및 잔류응력에 미치는 영향

정 연 길

미국표준연구소

(1998년 10월 29일 접수)

### Sintering of Layer Structure Materials : Effect of Starting Material on Sintering Defects and Residual Stress

Yeon-Gil Jung

National Institute of Standards and Technology, U.S.A

(Received October 29, 1998)

#### 초 록

층상구조를 이루는 재료의 소결시 형성되는 다양한 결함 및 잔류응력을 고찰하기 위해 TZP/SUS계 및 ZT/SUS계 다층재료와 porcelain/alumina 및 porcelain/Y-TZP 이층재료를 소결법으로 제조하였다. 상압소결로 제조한 다층재료에서는 층간의 소결수축을 차이에 의해 warping, splitting, 균열 등의 소결결함이 관찰되었으며, 중간층수 및 두께의 조절과 출발물질의 제어를 통해 이러한 소결결함이 완화됨을 알 수 있었다. Tape casting법으로 제조한 다층재료에서는 소결시 가한 압력에 의해 소결결함, 특히 warping이 제어됨을 확인할 수 있었다. 이층재료에서 형성되는 잔류응력은 Vickers 압입법으로 관찰하였다. Porcelain/alumina에서는 porcelain 층의 계면에 작은 인장응력이, porcelain/Y-TZP에서는 압축응력이 형성됨을 확인할 수 있었으며, 이러한 잔류응력은 이층재료의 강도에도 영향을 미침을 알 수 있었다. 결국 다층재료의 소결결함 및 잔류응력은 재료설계와 출발물질 상수에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

To analyze several defects and residual stress in sintering of layer structure materials, multilayer materials with TZP/SUS and ZT/SUS, and bilayer materials with porcelain/alumina and porcelain/Y-TZP were fabricated by sintering method. Multilayer materials prepared by pressureless sintering show the sintering defects such as warping, splitting, cracking originated from the difference of sintering shrinkage between each layer, which could be controlled by the adjustment of number and thickness in interlayer. In tape casting, a certain pressure given during sintering relaxed the sintering defects, specially warping. The residual stress in bilayer was examined with Vickers indentation method. A small tensile stress in porcelain/alumina and a large compressive stress in porcelain/Y-TZP were generated on the porcelain interface due to the thermal expansion mismatch, which affected the strength of bilayer materials. As a consequence, the sintering defects of multilayer materials and the residual stresses of bilayer materials were dominantly influenced on material design and starting material constants.

**Key words :** Sintering defect, Residual stress, Layer structure, Shrinkage, Thermal expansion mismatch

#### 1. 서 론

재료의 사용환경이나 조건이 점차 열악해져가는 최근의 동향에 따라 기혹한 환경에서 사용가능한 재료의 개발이 요구되고 있으며, 이를 위해 새로운 재료의 개발로 기존의 어느 재료와도 완전히 다른 재료를 창출하고자 하는 노력과 기존의 재료에 새롭고 다양화된 기능을 부여하고자 하는 연구가 수행되고 있다. 후자의 경우 대표

적인 예로서 내마모성 및 내산화성 증진을 위한 세라믹 코팅<sup>1,2)</sup> 한 재료에서 다기능성이 기대되는 경사기능재료,<sup>3,4)</sup> 치아의 구조를 모방한 층상구조(layer structure)의 치아용 대체재료<sup>5,6)</sup> 등에 대한 연구를 들 수 있다. 이러한 층상구조를 이루고 있는 재료들은 세라믹/금속계, 세라믹/폴리머계와 같이 서로 다른 재료들로 이루어져 있으며, 같은 재료로 이루어진 세라믹/세라믹계에서도 층간의 물성 및 조성성분들에서 차이를 나타낸다. 이와

같이 두가지 이상의 서로 다른 물성 및 조성성분들로 이루어진 층상구조 재료는 제조상에서 형성되는 소결결합 및 잔류응력 등으로 재료자체의 우수한 특성 및 다기능성에 비해 응용분야에 있어서 제한되어왔다.<sup>17-9)</sup>

층상재료의 제조시 형성되는 다양한 소결결합을 억제하기 위한 방법으로는 출발물질 상호간의 소결거동을 제어하는 방법이 제안되고 있으며,<sup>310)</sup> 중간층의 도입 등으로 재료내의 잔류응력을 완화시키려는 노력이 시도되고 있다.<sup>47,69)</sup> 이와 함께 이층구조(bilayer structure)를 갖는 재료계에서의 손상저항, 균열저항, 강도저하 등과 같은 실험 및 이론적 고찰이 다층구조(multilayer structure)로 이루어진 재료계의 응용시 일어날 수 있는 현상들의 예측 및 제어를 위해 수행되고 있다.<sup>611-14)</sup>

본 연구에서는 층상구조 재료가 갖는 제조상의 문제점들을 소결의 측면에서 고찰하였다. 이를 위해 세라믹/금속계의 열차단용 층상구조 재료(다층재료)와 세라믹/세라믹계의 치아용 대체재료인 층상구조 재료(이층재료)를 사용하였으며, 다층재료의 경우 출발물질 및 각 층간의 물성차이가 최종 다층재료에서 형성되는 소결결합에 미치는 영향을 고찰하고 해결방안을 제시하였으며, 이층재료의 경우 출발물질이 재료의 잔류응력 형성에 미치는 영향을 강도와 연관하여 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발물질

본 연구에서는 세라믹/금속계 다층재료의 제조를 위해 출발물질로서 두 종류의 지르코니아(Tetragonal Zirconia Polycrystal: 이하 TZP로 약함, Tosho Corp., 99.9%; Monoclinic Zirconia Polycrystal: MZP로 약함, Imperial Polychemical Corp., U.S.A., SC30, 99%)와 한 종류의 금속분말(Stainless Steel 304: 이하 SUS로 약함, Nilaco Corp., 99.8%)을 사용하였다. 또한 이층재료를 제조하기 위해서는 치아용 대체재료의 veneer용 재료로 사용되고 있는 장석질 자기(Feldspathic porcelain: Vitadur Alpha, Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany)를 코팅층으로 사용하였으며, 기지(substrate)에 코팅하기 위해서 as-received 분말형태로 사용하였다. 기지층으로는 두 종류의 세라믹[유리가 침윤된 slipcast 알루미늄(InCeram, Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany); 4.5~5.4 wt%의  $Y_2O_3$ 를 함유한 정방정 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystal: 이하 Y-TZP로 약함, Prozyr<sup>®</sup>, Saint-Gobain Industrial Ceramics, Norton Advanced Ceramics, Export, PA, U.S.A)]을 사용하였다. 유리침윤 slipcast 알루미늄은 현재 치아용 대체재료 중 core 재료로 사용되고 있으며, Y-YZP는 hip joint 대체재료로 사용되고 있거나 치아용 core 재료로서의 응용도 기대되고 있는 재료이다. 이들 각각에 대한 재료의 기본특성은 Table 1에서 나타내었다. 본 연구에서 사용된 재료의 기본특성의 경우 경도는 Vickers 압입법<sup>15)</sup>(model DVKH-1, Japan)으로, 영율

Table 1. Properties of Raw Materials used in this Study

Materials	Young's modulus (GPa)	Poisson's Ratio	Hardness (GPa)	Mean particle size ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $10^3 \text{ kg/m}^3$ )	Thermal expansions coefficient ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )
TZP* (Tosho)	186	0.31	8.9	0.3	6.05	9.6 (20~400°C) 11.8 (20~1000°C)
MZP** (SC30)	210	0.3	-	2~10	5.56	6.5 (20°C)
SUS*** (Nilaco)	193	0.3	1.0	3~7	8.06	17.2 (20~100°C) 18.4 (20~538°C)
Porcelain (Vitadur Alpha)	63	0.26	6.4	-	2.34	8.5 (20°C)
Alumina <sup>+</sup> (InCeram)	271	0.23	12.3	-	3.85 <sup>17)</sup>	8.05 (50~650°C) <sup>17)</sup>
Y-TZP <sup>++</sup> (Norton)	205	0.3	13.7	<0.6	6.0	10 (20°C) <sup>18)</sup>

\*3 mol%  $Y_2O_3$ -doped Tetragonal Zirconia Polycrystal.

\*\*Monoclinic Zirconia Polycrystal.

\*\*\*Stainless Steel 304.

<sup>+</sup>Glass Infiltrated Alumina.

<sup>++</sup>4.5~5.4 wt%  $Y_2O_3$ -doped Tetragonal Zirconia Polycrystal.

과 포아슨 비는 일반적인 pulse-echo sonic technique<sup>16)</sup>으로, 열팽창계수는 TMA(Thermoflex, Rigaku, Japan) 및 문헌<sup>17,18)</sup>을 이용하였으며 각 재료의 밀도는 ASTM C2D에 의거한 Archimedes 법에 의해 측정하였다.

**2.2. 층상재료의 제조 및 특성평가**

본 연구에서는 두 종류의 층상재료를 위에서 언급한 출발물질을 사용하여 제조하였다. 우선 다층재료의 경우 출발원료 및 재료설계에 따른 소결시 나타나는 다양한 결함을 관찰하고 이를 제어할 수 있는 방법의 제시를 위해 두가지의 성형방법(dry-pressing<sup>19)</sup> 및 tape cast-

ing<sup>20)</sup>공정을 사용하였다. 그리고 치아용 대체재료로 사용하기 위해 개발되고 있는 veneer/core 세라믹 층상구조(치아의 crown 구조를 모방)에서는 각각 다른 modulus 및 열팽창계수를 갖는 두 종류의 재료(유리침윤 slipcast 알루미늄 및 Y-TZP)를 사용했을 경우 출발물질로 사용된 core재료의 특성이 이층재료의 잔류응력 및 강도에 미치는 영향을 고찰하고자 하였으며, 이들에 대한 제조는 치아용 대체재료, 특히 crown을 제조할 때 일반적으로 사용되고 있는 과정을 따랐다.<sup>5)</sup>

다층재료의 조성변화 및 소결결합을 관찰하기 위해 광학현미경(Leica, Reichert Metaplan 2) 및 입체현미경(Stereoscope, Olympus, Japan)을 이용하였으며, 이

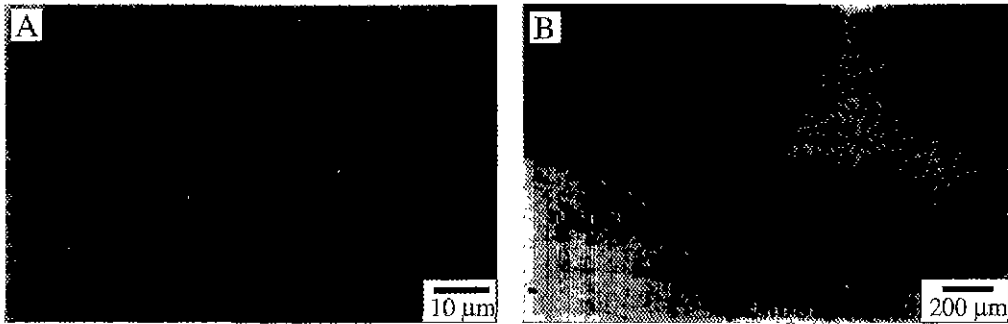


Fig. 1. Sintering defects at interface of a sintered TZP/SUS bilayer

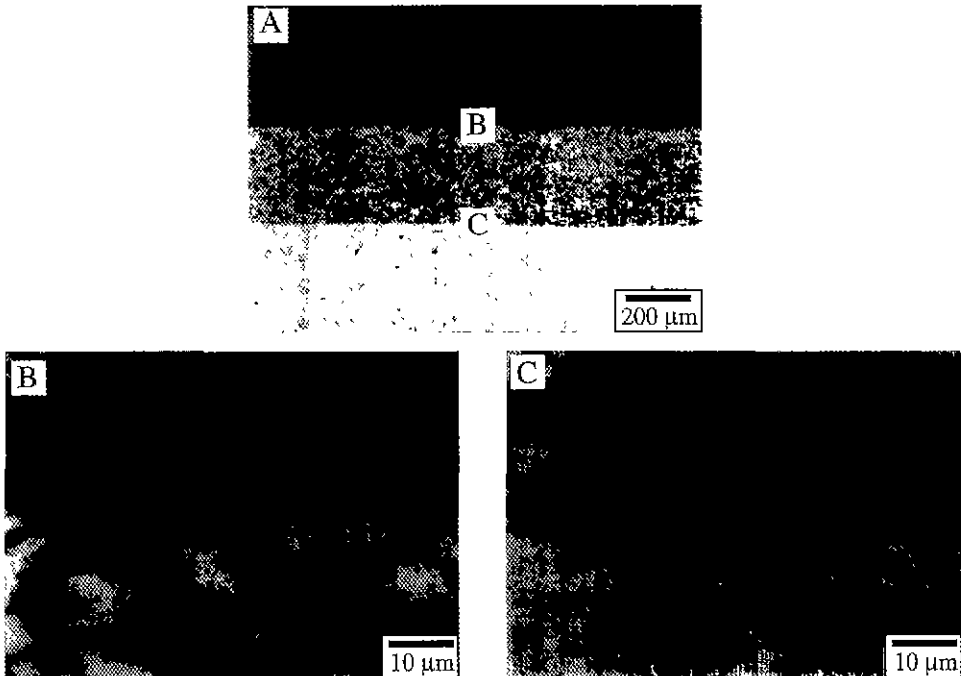


Fig. 2. Triple-layer structure, showing the control of sintering defects at interface.

층재료의 제조과정 중 형성되는 잔류응력의 형태를 Vickers hardness testes(model DVKH-1, Japan)를 이용하여 관찰하였다. 이층재료의 경우 강도측정을 위한 시험편은 일정두께(2.5~3 mm)의 기지층 위에 코팅층의 두께를 달리하여 25 mm 길이의 막대형으로 준비하였으며, 강도 측정시 인장응력이 형성되는 porcelain 면은 1  $\mu\text{m}$  다이아몬드 paste로 경면처리하였으며, 환경적인 요인을 최소화하기 위해 silicon oil를 인장응력이 형성되는 면에 떨어뜨린 후 빠른파괴(파괴시간 < 40 ms)로 강도를 측정하였다.<sup>21)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서는 상압소결로 TZP와 SUS를 이용하여 이층재료를 제조했을 때 계면에서 나타나는 결함들을 나타내었다. 일반적인 die press를 통해 제조된 이층재료의 경우 계면에서의 불균일성은 소결 후 Fig. 1A와 같이 계면상태가 불균일해지거나 Fig. 1B와 같은 코팅(coating)층의 파괴를 유발하게 되며, 이러한 결함은 세라믹 재료가 갖는 내산화성, 내화학성, 내열충격성 그리고 열차단성 등의 특성을 충분히 발휘하지 못하고 재료 전체의 파괴를 가져오게 된다. 이러한 코팅층의 파괴는 중간층을 도입하므로 간단히 해결될 수 있다(Fig. 2). TZP와 SUS를 각각 50 vol%로 혼합하여 중간층으로 사용했을 경우 Fig. 1에서 관찰되었던 계면결함 및 코팅층의 파괴는 방지할 수 있었다. 그러나 이러한 중간층의 도입으로도 각 재료가 갖는 소결수축을 제어할 수 없으며, 결과적으로 세라믹에서부터 금속까지 조성이 경사화된 다층을 접합하여 소결하는 방법이 고려되었지만<sup>3,4,10)</sup> 단지 경사화된 다층의 접합으로도 Fig. 3A 및 3B에서 나타나는 것과 같이 소결시의 결함들을 제어할 수 없었다. 상대적으로 소결수축이 많이 일어나는 세라믹쪽으로 warping이 일어났으며, 금속기지에 다층을 접합한 경우 금속과의 계면에서 splitting이 형성되었다. 이러한 결함의 방지를 위해서는 층의 수 및 두께를 증가시켜 세라믹과 금속사이의 소결수축을 연속적으로 변화시키는 방법(Fig. 3C)과 이와 함께 세라믹 자체의 수축율도 제어하는 방법(Fig. 3D)을 고려할 수 있다. 본 연구에서는 후자의 경우 TZP(비표면적; 15.8  $\text{m}^2/\text{g}$ )에 비해 입자크기가 크며 비표면적이 현저히 적은 MZP(비표면적; 1~2  $\text{m}^2/\text{g}$ )를 이용하여 50 vol% MZP와 50 vol% TZP를 혼합한 분말(이하 ZT로 약함)을 사용하였다. 출발물질로 TZP와 SUS를 사용한 경우와 ZT와 SUS를 사용한 경우의 각 조성에서의 소결수축을 변화를 관찰하면 후자의 경우 최종 소결온도까지의 수축율에 있어 연속적인 변화를 보이며, ZT와 SUS간의 수축

율에도 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.<sup>9)</sup> 그러나 이러한 ZT를 세라믹 부분으로 사용할 경우, ZT중 단사정 지르코니아가 갖는 냉각중의 부피팽창의 결과로 재료내부에는 잔류응력이 형성되게 되며, 이러한 잔류응력은 외부의 응력하에서 균열형성 및 재료의 파괴를 유발하게 된다. 따라서 열차단형 재료로서의 응용성을 위해서는 ZT와 TZP간의 조성변화를 통한 새로운 코팅층이 필요하게 된다. 일반적인 die press 및 상압소결을 통해 제조된 다층재료는 소결결함을 제어하기 위해 사용되는 층의 수 및 두께로 인해 전체 시험편의 부피 및 두께가 크게 되는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 상압소결에서 얻어진 결과를 기초로 하여 ZT 및 SUS를 사용하여 tape casting 법<sup>20)</sup>으로 조성이 경사화된 층상재료를 제조하였으며 Fig. 4에서 나타내었다. 초기 tape sheet의 두께는 얇은 경우 200  $\mu\text{m}$ , 두꺼운 경우 400  $\mu\text{m}$ 의 두께로 제조하였다. 같은 층의 수 및 두께를 갖는 시험편에서도 warping이 일어나는 정도는 큰 차이를 보였

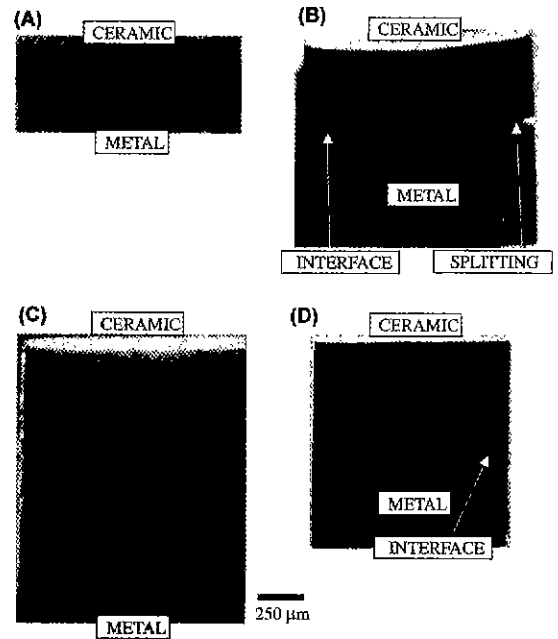


Fig. 3. Photographs of multilayer specimens prepared by dry-pressing: (A) TZP/SUS layer structure having 9 interlayers of thin thickness, (B) TZP/SUS layer structure on SUS substrate having 9 interlayers of thin thickness, (C) TZP/SUS layer structure having 19 interlayers of thick thickness and (D) ZT/SUS layer structure on SUS substrate having 9 interlayers of thick thickness. Note (A) and (B) show sintering defects such as warping and splitting.

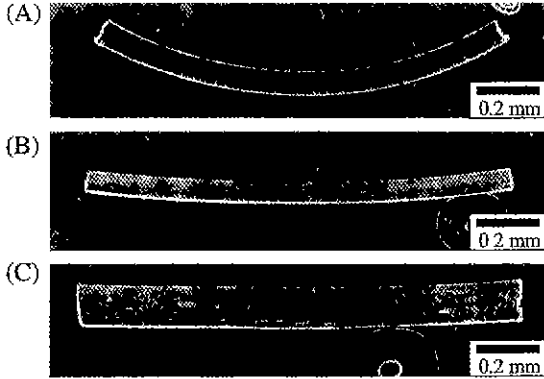


Fig. 4. Photographs of multilayer specimens prepared by tape casting with ZT and SUS: (A) 16 thin layers sintered with pressureless sintering, (B) 16 thin layers with pressure sintering and (C) 16 thick layers with pressure sintering.

으며, 이러한 것은 제조시 가해진 압력에 기인하는 것으로 소결시의 압력 부가는 소결결합제어에 영향을 미침을 알 수 있었다. 여기서의 가압소결이란 일반적인 가압소결법(hot pressing 및 hot isostatic pressing)의 치밀

화 공정을 의미하는 것이 아니다. 이는 소결과정 동안 시험편 위에 일정하중을 가한 상태에서 열처리하는 것을 의미하며, 이때 맨 위층에는 같은 조성의 분말을 뿌려놓아 하중을 가하는 평판과의 반응성을 없앤다. 가해주는 하중은 제조하고자 하는 계의 종류에 따라 나타나는 출발물질 상호간의 소결수축율 차이에 의해 조금의 차이가 있다. 층의 두께를 증가시켜 제조한 시험편 Fig. 4C에서는 warping, 층간의 splitting, 균열과 같은 소결결합을 관찰할 수 없었으며, 실용화를 위해서는 앞에서 언급했듯이 TZP 및 ZT의 조성경사에 의한 코팅이 필요하다. 결국 물성이 다른 두 출발물질을 사용하여 다층재료를 제조함에 있어서 형성되는 다양한 소결결합(warping, splitting, crack 등)들은 층간의 조성연속성 및 두께 조절을 통해 제어할 수 있으며, 또한 소결시 시험편에 가해주는 일정압력은 이러한 소결결합의 제어에 영향을 미침을 알 수 있었다.

이와는 달리 이층구조를 이루는 치아용 층상구조 재료에서는 코팅층과 기지층으로 사용된 재료의 modulus 및 열팽창계수 차이에 의해 형성되는 잔류응력 및 이것이 재료의 강도에 미치는 영향을 고찰하였다. Fig. 5에서는 제조된 이층재료에서 코팅층의 두께에 따라 제

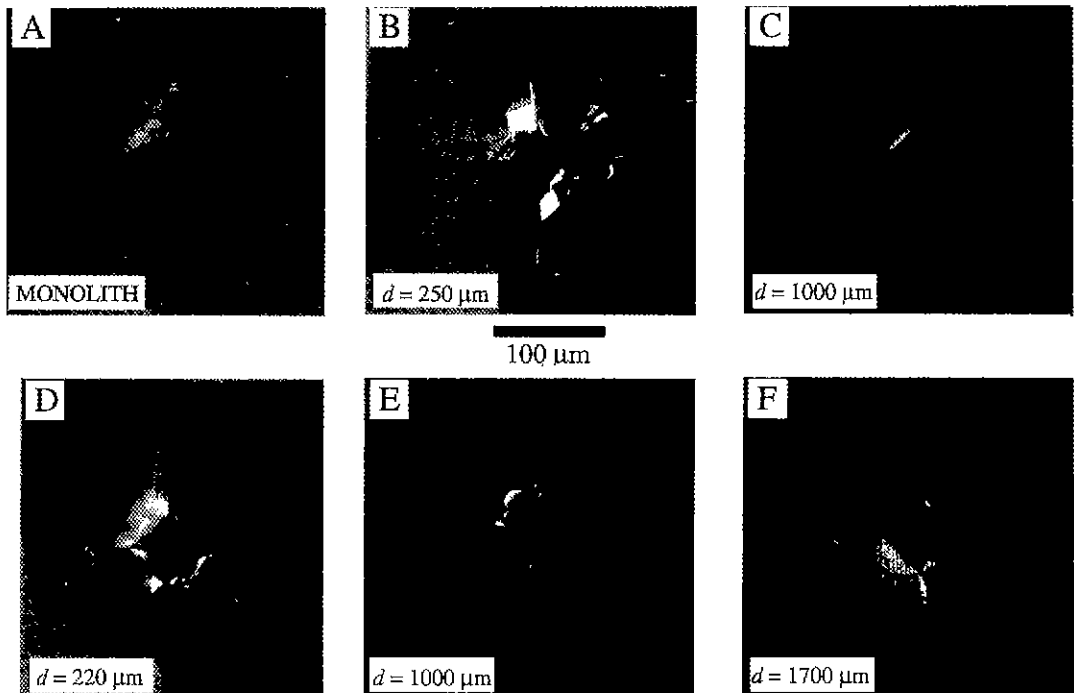
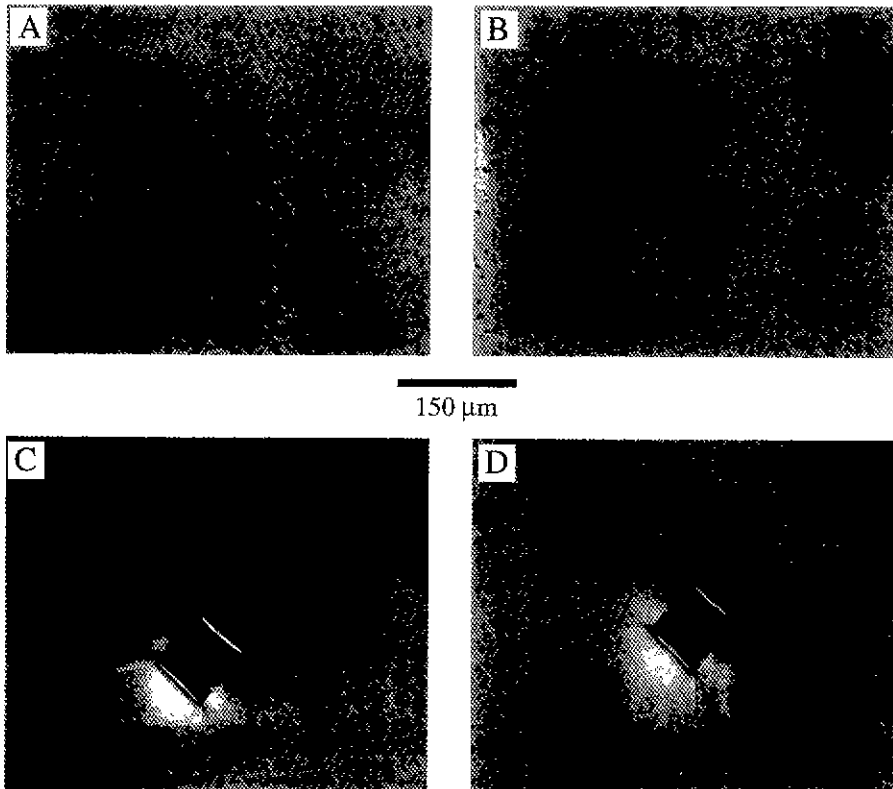


Fig. 5. Vickers indentation on bilayer top surface with load  $P=20$  N, showing behavior of radial cracks with different coating thickness: (A) porcelain monolith; porcelain/alumina, coating thickness  $d=(B)$  250  $\mu\text{m}$ , (C) 1000  $\mu\text{m}$ ; porcelain/Y-TZP,  $d=(D)$  220  $\mu\text{m}$ , (E) 1000  $\mu\text{m}$  and (F) 1700  $\mu\text{m}$ .

료에 나타나는 잔류응력을 Vickers 압입법으로 관찰한 결과를 나타내었다. 상대적으로 유사한 열팽창계수를 갖는 porcelain/alumina계에서는 단상의 porcelain과 유사한 radial 균열이 형성되었으며, alumina 보다 열팽창계수가 큰 zirconia를 사용한 porcelain/zirconia계에서는 porcelain의 표면에 압축응력이 형성됨을 radial 균열의 크기로 관찰할 수 있었고, 층의 두께가 증가됨(> 1000  $\mu\text{m}$ )에 따라 porcelain에서 형성된 잔류응력은 완화됨을 알 수 있었다. 이러한 잔류응력의 형성과 형성된 응력성분에 대한 것은 이층재료의 단면에서 Vickers 압입시 형성되는 radial 균열로도 알 수 있다. Fig. 6A에서는 코팅층인 porcelain과 수평인 radial 균열이 수직인 radial 균열보다 잘 발달되어 있으며, 6C의 경우에는 radial 균열의 발달이 Fig. 6A와 상반된 경향을 나타내었다. Fig. 6B 및 6D에서는 계면에 보다 가까운 위치(약 130  $\mu\text{m}$ )에 Vicker 압입시 형성되는 radial 균열을 나타내었다. 계면과 수직인 radial 균열은 상대적으로 경도 및 인성이 낮은 porcelain 쪽으로 쉽게 진행하고 있음을 알 수 있었고, 계면과 평행한 방향으로 발달된 radial 균열의 끝(tip)이 계면쪽으로 휘어짐(bending)을 관찰할 수

있었다. 이것은 인접해 있는 상대적으로 강성(stiffness)이 적은 porcelain의 영향에 의한 것으로, 균열의 끝은 이러한 인접한 재료의 특성에 매우 민감하다는 것을 나타낸다.<sup>20)</sup> 또한 Fig. 6B의 경우가 Fig. 6D의 경우보다 균열의 끝이 많이 휘어져 있는 것으로 보아 층간의 탄성계수 차이를 예측할 수 있다. 이러한 각 층의 물성차이 및 코팅층의 두께변화가 이층재료의 강도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 4점-곡강도법으로 강도를 측정하였으며 Fig. 7A 및 7B에서 나타내었다. Porcelain/alumina 이층재료의 경우 층의 두께에 따른 강도변화는 관찰되지 않았으며, 강도 시험시 porcelain 측에 형성되는 최대 인장응력(Lawn 식<sup>20)</sup>에 의한 계산)은 porcelain 단상의 강도와 같은 값을 나타내었다. 한편 porcelain/zirconia 이층재료의 경우 코팅층의 두께가 증가함에 따라 강도값은 감소하는 경향을 나타내었으며, porcelain 측에 형성되는 최대 인장응력도 이층재료의 강도값과 같은 경향을 나타내었다. 최대 인장응력은 porcelain 단상의 강도보다 높은 값을 나타내었으며, 이는 이층재료의 porcelain 계면에서 형성되는 압축응력에 의한 영향으로 사료된다.



**Fig. 6.** Vickers indentation on bilayer sections, showing behavior of radial cracks on approaching interlayer interfaces: (A) and (B) porcelain/alumina,  $P=50$  N, (C) and (D) porcelain/Y-TZP,  $P=100$  N.

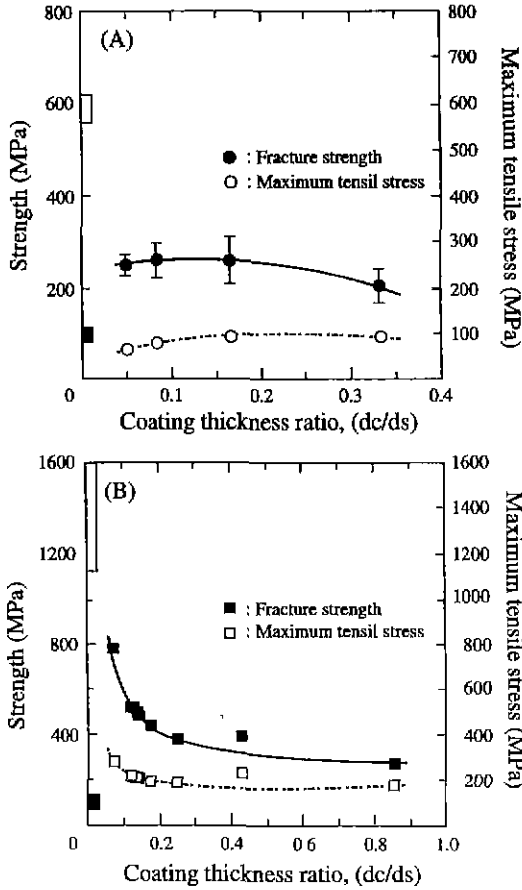


Fig. 7. Strength of two bilayer materials and maximum tensile stress on porcelain surface as function of coating thickness ratio: (A) porcelain/alumina, (B) porcelain/Y-TZP. Open boxes at left axis in (A) and (B) represent strengths of polished specimens; shaded boxes represent strengths of porcelain.

#### 4. 결 론

다층재료의 제조에 있어서 형성되는 다양한 소결결함 및 이층재료의 제조시 형성되는 잔류응력에 미치는 재료설계 및 출발원료의 영향에 관한 연구로 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

물성이 다른 출발원료를 사용한 다층재료의 제조에 있어서 형성되는 다양한 소결결함은 층간의 소결수축을 차이에 의한 것으로 중간층 수 및 두께의 증가로 제어 가능하였으며, 또한 출발물질(지르코니아)의 입자크기 및 상 형태의 조절로 제어할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 tape casting시 형성되는 warping도 역시 중간층 수의 증가 및 두께의 조절로 제어할 수 있었으며, 이러한

warping의 제어에 소결시 가해주는 압력이 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

출발물질의 열팽창계수 차이에 의해 이층재료에서는 다른 성분의 잔류응력이 형성되었으며, 상대적으로 기지층의 열팽창계수가 코팅층보다 큰 경우에는 코팅층에 압축 잔류응력이 형성되었으며(porcelain/zirconia), 이러한 잔류응력은 층의 두께가 증가함에 따라 서서히 감소하는 특성을 나타내었다. 강도특성 및 이론적으로 고찰한 최대 인장응력에서 이러한 잔류응력의 영향을 확인할 수 있었다.

결국 층상구조를 갖는 재료의 잔류응력을 제어하기 위해서는 설계 및 제조에 있어서 우선 출발물질의 기본 특성에 대한 고려가 우선되어야 하며, 제조공정에 있어서 일어나는 다양한 소결결함은 압력부가, 입자제어를 통한 소결수축을 제어, 중간층의 수 및 두께 등의 증가로 제어될 수 있음을 확인할 수 있었다.

#### REFERENCES

1. M.L. Santella, "A Review of Techniques for Joining Advanced Ceramics," *Ceram. Bull.*, **71**(6), 947-954 (1992).
2. A. Pajares, L. Wei, B.R. Lawn, N.P. Padture and C.C. Berndt, "Mechanical Characterization of Plasma-Sprayed Ceramic Coating on Metal Substrates by Contact Testing," *Mater. Sci. Eng.*, **A208**(2), 158-165 (1996).
3. R. Watanabe, "Powder Processing of Functionally Gradient Materials," *MRS Bull.*, 32-34 (1995).
4. M. Niino and T. Kawai, "Concept of Functionally Gradient Materials," *Electronic Mat.*, **8**, 103-108 (1991).
5. Y.G. Jung, S. Wuttiphon, I.M. Peterson, B.R. Lawn, "Damage Modes in Dental Layer Structures," *J. Dent. Res.*, in press.
6. K.J. Anusavice and Y.L. Tsai, "Effect of Glass-Ceramic Thickness on Hertzian and Bending Stresses During Loading," *J. Dent. Res.*, **76**, 66 (1996).
7. J.H. Selverian, D. O'Neil and S. Kang, "Ceramic-to-Metal Joints: Part I-Joint Design," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(9), 1403-1409 (1992).
8. J.H. Selverian and S. Kang, "Ceramic-to-Metal Joints: Part II-Performance and Strength Prediction," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(10), 1511-1520 (1992).
9. Y.G. Jung, S.C. Choi and C.W. Park, "A Study on Zirconia/Metal Functionally Gradient Materials by Sintering Method (III)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(12), 1337-1348 (1995).
10. R. Watanabe and A. Kawasaki, "Development of Functionally Gradient Materials via Powder Metallurgy," *J. Japan Powder and Powder Metall.*, **39**(4), 279-286 (1992).
11. S. Wuttiphon, B.R. Lawn and N.P. Padture, "Crack Suppression in Strongly Bonded Homogeneous/Het-

- erogeneous Laminates: A Study on Glass/Glass-Ceramic Bilayers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(3), 634-640 (1996).
12. A. Pajares, L. Wei, B.R. Lawn and C.C. Berndt, "Contact Damage in Plasma-Sprayed Alumina-Based Coating," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(7), 1907-1914 (1996).
  13. L. An, H.M. Chan, N.P. Padture and B.R. Lawn, "Damage-Resistant Alumina-Based Layer Composites," *J. Mater. Res.*, **11**(1), 204-210 (1996).
  14. K.S. Lee, S. Wuttiaphan, 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.*, **81**(3), 571-580 (1998).
  15. D. Tabor, *Hardness of Metals*. Clarendon, Oxford, U. K., 1951.
  16. G.V. Blessing, "The Pulsed Ultrasonic Velocity Method for Determining Material Dynamic Elastic Moduli," pp. 47-57 in Symposium on Dynamic Modulus Measurements, Wolfenden A, editor. Kansas City, MO, ASTM, (1988).
  17. H. Hornberger, "Strength Microstructure Relationships in a Dental Alumina Glass Composite," Ph. D. Dissertation, University of Birmingham (1995).
  18. D.B. Marshall, P.E.D. Morgan and R.M. Housley, "Debonding in Multilayered Composites of Zirconia and  $\text{LaPO}_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1677-1683 (1997).
  19. Y.G. Jung, "Fabrication and Residual Stress of Zirconia/Metal Functionally Gradient Materials," Ph. D. Dissertation, Hanyang University (1995).
  20. J.G. Yeo, "Fabrication of Functionally Graded Materials Using Tape Casting," M.S. Thesis, Hanyang University (1997).
  21. D.B. Marshall and B.R. Lawn, "Flaw Characteristics in Dynamic Fatigue: The Influence of Residual Contact Stresses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(9-10), 532-536 (1980).
  22. 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**, 133-143 (1990).
  23. K.S. Lee, S.K. Lee and B.R. Lawn, "Contact Damage and Strength Degradation in Brittle/Quasi-Plastic Silicon Nitride Bilayers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(9), 2394-2404 (1998).