

## TiO<sub>2</sub>를 함유한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 세라믹스의 소결과 미세구조

박홍채 · 박현철 · 이윤복 · 류수착 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

(1995년 8월 5일 접수)

### Sintering and Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Ceramics Containing TiO<sub>2</sub>

Hong Chae Park, Hyun Chul Park, Yoon Bok Lee, Su Chak Rew and Ki Dong Oh

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.

(Received August 5, 1995)

#### 요 약

TiO<sub>2</sub>를 0~12 wt% 함유하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 세라믹스의 1400~1600°C 소성에 따른 소결 및 미세구조가 조사되었다. TiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 1600°C까지의 승온에 따른 수축은 증가하였다. 2 wt% TiO<sub>2</sub>의 첨가는 소결밀도를 이론밀도의 98%까지 증가시켰으나, 그 이상 첨가하는 소결밀도가 감소하였다. TiO<sub>2</sub>의 존재는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 입성장을 촉진시켰으며, 결정립의 조대화는 다량의 큰 기공 생성을 유발하여 소결밀도를 낮추는 요인으로 작용하였다. TiO<sub>2</sub>의 첨가는 상온에서 정방정 지르코니아를 유지시키는데 충분한 역할을 하지 못하였다. 6 wt% 이상의 TiO<sub>2</sub>의 첨가시 일부의 TiO<sub>2</sub>는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 화합물을 생성하였으며, 이로 인한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 입성장 억제 효과는 나타나지 않았다.

#### ABSTRACT

The sintering and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics containing 0~12 wt% TiO<sub>2</sub> fired at the temperatures from 1400 to 1600°C were investigated. The shrinkage of powder compacts was increased with increasing amount of TiO<sub>2</sub> during heating up to 1600°C. The addition of 2 wt% TiO<sub>2</sub> improved the sintered density to about 98% of theoretical density, but the sintered density decreased with the addition of TiO<sub>2</sub> higher than 2 wt%. The existence of TiO<sub>2</sub> promoted the grain growth of both Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>, and the coarsening of grains contributed to the formation of a number of large pores, and resulted in a decrease of sintered density. The effect of TiO<sub>2</sub> addition was insufficient to retain t-ZrO<sub>2</sub> at room temperature. When TiO<sub>2</sub> was added above 6 wt%, the Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> compound was formed by the reaction of the excess TiO<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and it did not suppress the grain growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>.

**Key words:** Sintering, Microstructure, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics, Sintered density, Grain growth

#### 1. 서 론

알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 범용적인 산화물세라믹스로서 융점(2050°C)이 높고, 고경도, 내열성, 고온전기절연성 및 기계적 특성이 우수하다. 그러나, 알루미나는 상온강도는 뛰어나지만 1000°C 이상에서는 강도가 저하하며, 또한 열팽창계수가 크므로 내열충격성이 약하다는 단점이 있다. 이의 개선을 위하여 알루미나 소결체의 미세구조의 제어 및 복합화에 의한 물성의 증진이 요구된다.

알루미나 세라믹스의 강도와 인성의 향상은 알루미나 기지에 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>) 입자를 균일하게 분산시킴으

로써 가능하다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 체에 있어서의 입성증진기구에 대해서는 논란의 여지가 없는 것은 아니나 대체로 변태와 미세균열에 의한 것으로 의견의 집근을 보이고 있다<sup>1,2)</sup>.

ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>3)</sup>와 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub><sup>4)</sup> 상태도는 넓은 범위에 걸친 지르코니아의 정방정상 영역을 포함한다. TiO<sub>2</sub>는 고온에서 정방정 지르코니아(t-ZrO<sub>2</sub>) 구조중에 18 mol%까지 고용 가능하고, 정방정에서 단사정으로의 전이온도는 고용량이 증가할수록 저하한다. 이로부터, TiO<sub>2</sub>의 고용은 t-ZrO<sub>2</sub>의 구조를 안정화시키는 것으로 추정된다. 따라서, TiO<sub>2</sub>는 준안정 t-ZrO<sub>2</sub>를 함유하는 고인성세라믹스의 연

구에 있어서 선택되어질 수 있는 유용한 첨가제로 생각된다. 그러나, 실질적으로는  $ZrO_2$ - $TiO_2$  계에서 완전히 치밀한 정방정 다결정 세라믹스를 얻을 수 없는 것으로 보고<sup>5)</sup>되어 있다.

한편,  $TiO_2$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  계의 1400°C 반응다이어그램<sup>6)</sup>으로부터  $TiO_2$ 는  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  계에 약 20 mol%까지 고용되며, 정방정구조 뿐만 아니라 입방정구조의 존재가 가능하다. 정방정영역은  $TiO_2$ 의 고용으로 말미암아  $Y_2O_3$ 의 낮은 함량측으로 확대된다. 이러한 결과는  $TiO_2$ 가  $t$ - $ZrO_2$ 의 안정화제로 작용한다는 추정과 일치한다. 또한,  $TiO_2$ 는  $Y_2O_3$  계 지르코니아의 소결조제로도 작용할 수 있으므로<sup>7)</sup> 소결성의 관점에서 이의 거동 또한 흥미롭다 하겠다.

$TiO_2$ - $Al_2O_3$  계<sup>8)</sup>에서  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 에  $TiO_2$ 의 고용개시온도는 1150°C 부근이고, 1300~1700°C 사이에서 이의 고용량은 0.27 wt%로 일정하다.

본 연구에서는 알루미늄을 기지로 하고 3 mol%  $Y_2O_3$ 를 함유하고 있는 부분안정화지르코니아(3Y-PSZ)를 사용하여 알루미늄지르코니아 복합체를 제조하고, 이의 소결성 및 미세구조에 미치는  $TiO_2$ 의 영향을 검토하였다.

## 2. 실험방법

순도 99.8% 이상의  $Al_2O_3$  분말(Aldrich사, A-26)과 3 mol%  $Y_2O_3$ 가 함유된 부분안정화지르코니아(제일희원소사, HYS-3.0)를 사용하였으며, 첨가제로 사용한  $TiO_2$  분말(Junsei사)은 시약 특급이었다.

$Al_2O_3$  분말과  $ZrO_2$  분말을 무게비로 7:3이 되게 조합하고, 여기에  $TiO_2$  분말을 0, 2.0, 4.0, 6.0, 12.0 wt% (이후 AZT-0, AZT-1, AZT-2, AZT-3, AZT-4로 각각 표기함)가 되도록 첨가하였다.

각 원료조합물을 폴리에틸렌 용기에 아세톤과 함께 넣고  $ZrO_2$  볼을 사용하여 24시간 동안 볼밀링 하였다. 분산된 현탁액을 회전진공증발장치를 사용하여 건조한 후, 마노유발로 분쇄하고 100 mesh 분급망을 통과시킴으로써 과립화하였다.

건조분말을 결합체의 첨가없이 2중연마한 내경 1.27 cm의 원통형 금형에 약 2.5 g 주입하고, 100 MPa의 압력으로 일축가압성형한 뒤 다시 300 MPa으로 냉간정수압성형하였다. 수축거동을 조사하기 위하여 크기 5×5×15 mm 시험편을 동일한 방법으로 제조하였다. 소성은 공기중에서 승온속도 4°C/min으로 가열하여 1400, 1500, 1600°C에서 각각 2시간 유지시킴으로써 행하여졌다.

1600°C까지 연속가열에 따른 압분체의 수축거동은 자

동열팽창기가 부착된 고온분위기 소결로를 이용하여 상온부터 1150°C까지는 진공으로, 그 이상에서는 1 bar 알곤분위기 하에서 조사되었다. 상분석은 X-선회절장치(XRD)를 이용하여 행하여졌다.  $t$ - $ZrO_2$ 의 부피분율은 Toraya 등의 식<sup>9)</sup>으로 부터 산출하였다. 소결체의 미세구조를 주사형전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 소결체의 밀도를 아르키메데스법으로 측정하였다. 소결체의 기공크기 분포를 수은압입법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X-선 회절분석

소성온도에 따른 X-선회절패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 4.0 wt% 이내의  $TiO_2$ 가 첨가(AZT-0, 1, 2)된 소결체에서는  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $t$ - $ZrO_2$ ,  $m$ - $ZrO_2$ 의 주요 회절선이 출현하였고, 그 이상(AZT-3, 4)의 경우에서는 이들 이외에  $TiO_2$ 와  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 의 반응생성물로 생각되는  $Al_2TiO_5$  회절선이 검출되었다. 1400°C에서 소성된 AZT-4 시편에서는 미반응한  $TiO_2$ 의 존재가 확인되었는데, 이는 이 소성온도가  $Al_2TiO_5$  화합물을 생성하기에 충분히 높은 온도<sup>10)</sup>가 아니기 때문인 것 같다. Pandolfelli 등<sup>5)</sup>은 17.9~21.5 mol%  $TiO_2$ - $ZrO_2$  조성의 1550°C 소결체에서  $ZrTiO_4$ 의 존재를 확인하였다. 1600°C 소결체에 대한 X-선회절패턴은 1500°C의 소결체에 대한 패턴과 유사하였다. 그러나, 알루미늄을 기지로 하는 본 실험에서는  $ZrTiO_4$ 의 뚜렷한 회절선을 발견할 수 없었으므로, 첨가되어진  $TiO_2$ 는 일차적으로  $Al_2O_3$  및  $ZrO_2$ 에 고용되고 과잉의  $TiO_2$ 는 1400~1600°C 온도범위에서  $ZrO_2$ 와 반응하기 보다는  $Al_2O_3$ 와 반응하여  $Al_2TiO_5$ 를 생성하는 것 같다.  $ZrO_2$ 에 비하여  $Al_2O_3$ 에 고용되는  $TiO_2$ 의 양은 훨씬 적다<sup>8)</sup>.

소결온도와 조성의 변화에 따른 지르코니아중의 정방정상( $t$ - $ZrO_2$ )의 분율은 Table 1에 나타내었다.  $TiO_2$ 를 함유하고 있는 경우,  $TiO_2$  첨가량이 증가할수록 소성온도에 관계없이  $t$ - $ZrO_2$  상의 상대적 분율이 다소 증가하였다.

상온에서  $t$ - $ZrO_2$ 의 존재는 변태인성을 부여하기 위한 관건이다. 또한, 냉각에 따른  $ZrO_2$ 의 상변태는 미세구조 및 화학적 인자를 조절함으로써 억제될 수 있다.  $TiO_2$ 를 함유하지 않는(AZT-0) 소결체에 비하여  $TiO_2$ 를 함유하는 소결체에 존재하는 상대적으로 적은 양의  $t$ - $ZrO_2$ 는  $TiO_2$ 가  $ZrO_2$ 의 임성장을 촉진시켜<sup>11)</sup> 정방정상에서 단사정상으로의 변태를 위한 활성화에너지를 낮추었기 때문으로 추정된다. 그러나, 임계크기<sup>11)</sup> 이상의  $ZrO_2$  입자를 함유한 경우에는 입자크기가 상변태에 미치는 영향보다는  $TiO_2$ 의 정방정상의 안정화 효과가 더 크다는 것을 알 수

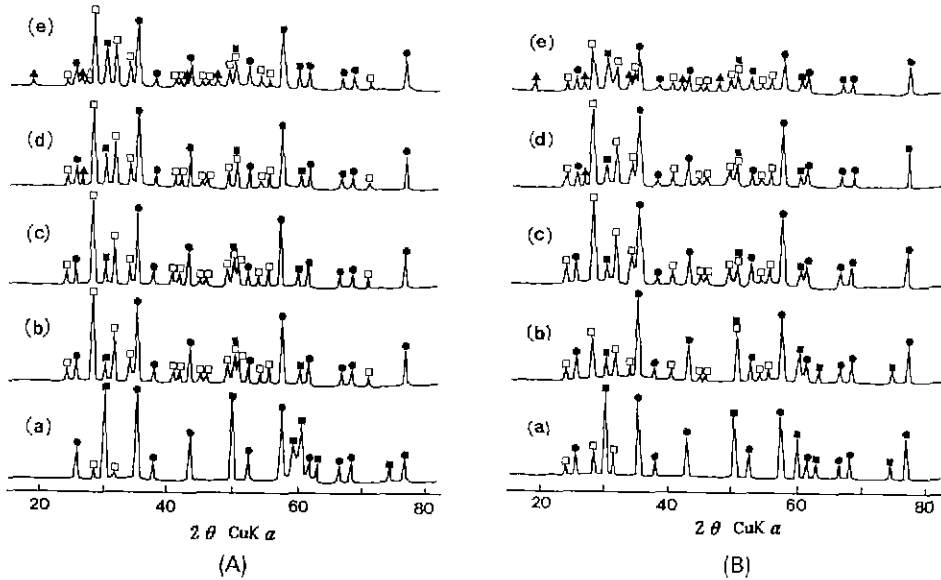


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for (a) AZT-0, (b) AZT-1, (c) AZT-2, (d) AZT-3 and (d) AZT-4 compositions after firing at (A) 1400 and (B) 1500°C for 2 h. (●  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■ t-ZrO<sub>2</sub>, ▲ Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, □ m-ZrO<sub>2</sub>, △ TiO<sub>2</sub>)

Table 1. Volume Fraction (Vol%,  $\chi_v$ ) of Tetragonal Phase in ZrO<sub>2</sub>

Sample	Firing temperature (°C)		
	1400	1500	1600
AZT-0	81.3	56.3	54.8
AZT-1	10.6	11.2	11.8
AZT-2	11.3	13.4	13.6
AZT-3	16.8	16.3	16.2
AZT-4	26.1	35.2	27.8

있다.

### 3.2. 소결

TiO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 1400, 1500, 1600°C에서 2시간 소성후의 상대소결밀도를 Fig. 2에 나타내었다. 상대밀도는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, t-ZrO<sub>2</sub> 및 m-ZrO<sub>2</sub>의 각각의 이론밀도 3.98, 6.10, 5.56 g/cm<sup>3</sup>를 기준으로 하여 혼합물법칙을 적용하여 구하였다. 2.0 wt%의 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우(AZT-1), 1500°C 소성후의 소결밀도는 이론밀도의 약 98% 정도로써 무첨가시의 84%에 비하여 훨씬 높았다. 그러나, 그 이상에서는 TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 소결밀도는 감소하여 12 wt%의 경우(AZT-4) 이론밀도의 약 89%를 나타

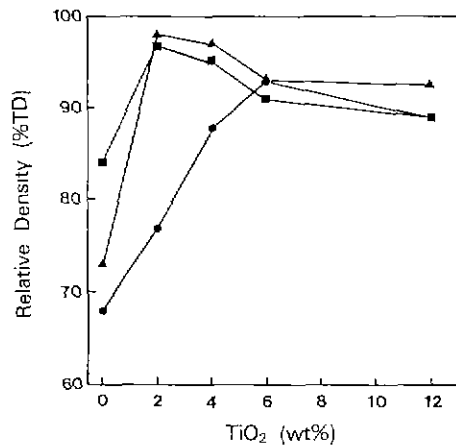


Fig. 2. Relative sintered density versus TiO<sub>2</sub> content. Fired at: 1400°C (●), 1500°C (▲) and 1600°C (■).

내었다. 알루미늄에 TiO<sub>2</sub>의 첨가는 고용한계 이상에서는 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 생성으로 인하여 소성 냉각과정중 다량의 균열을 발생시켜 소결밀도를 저하시키는 것으로 생각된다.

압분체의 연속가열에 따른 수축곡선을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 수축의 정도에는 다소간의 차이가 있으나 거의 유사한 수축경향을 나타내었다. TiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 시편(AZT-0)에 비하여 TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 많아짐에 따라 수축의 정도는 증가하여 1600°C에서 2시간 유지시

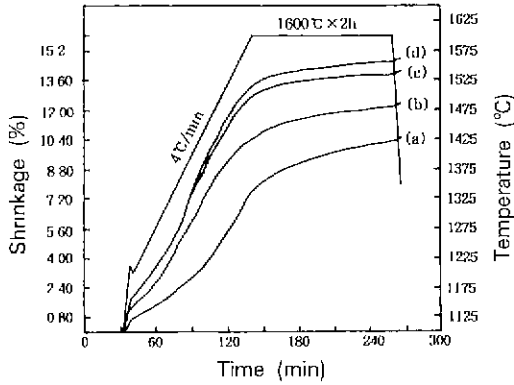


Fig. 3. Shrinkage curves for (a) AZT-0, (b) AZT-1, (c) AZT-2, (d) AZT-3 and (d) AZT-4 compositions.

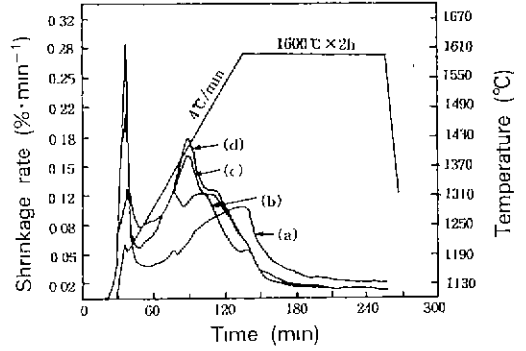
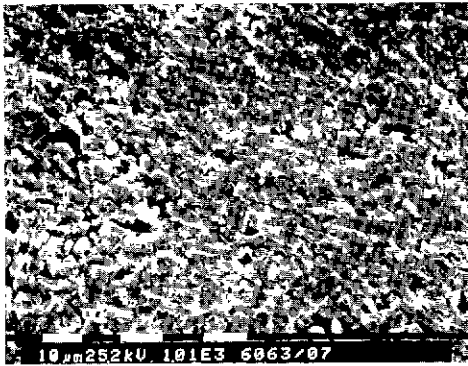
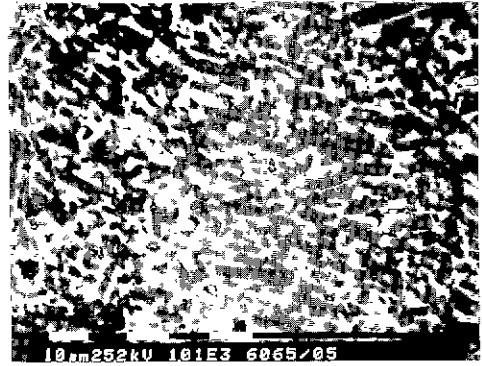


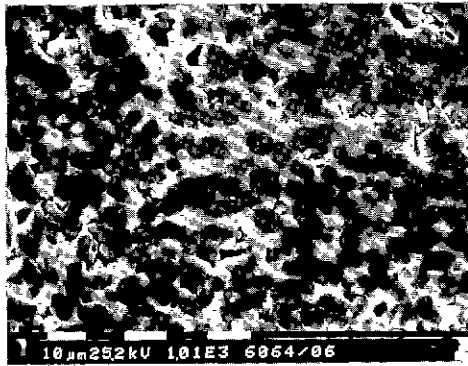
Fig. 4. Shrinkage rate curves for (a) AZT-0, (b) AZT-1, (c) AZT-2, (d) AZT-3 and (d) AZT-4 compositions.



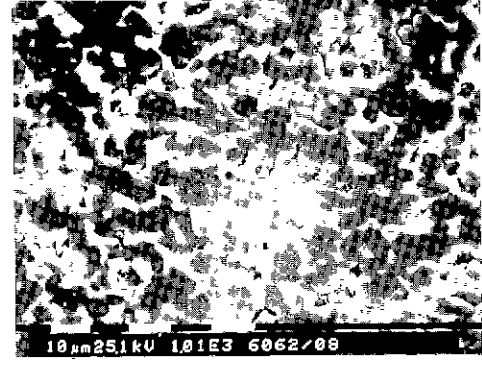
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Scanning electron micrographs for (a) AZT-0, (b) AZT-1, (c) AZT-3, and (d) AZT-4 compositions after firing at 1500°C for 2 h.

켰을 때의 최종 수축률은 AZT-0, 1, 3, 4 조성의 경우 각각 10.4, 12.0, 14.0, 14.8% 정도이었다. 1150°C 부근에서의 수축속도의 증가(Fig. 4)는 진공처리후 주입되는 알콘가스압의 영향에 따른 것이고, TiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우

(AZT-1, 3, 4)는 대체로 1400°C 부근에서 최대 수축속도 (0.12~0.18%/min)를 나타내다가 온도가 그 이상으로 상승할수록 수축속도는 점차적으로 감소하였다. 반면에, TiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 경우는 최종 소성온도까지 수축

속도는 지속적으로 증가하였다. 최대 수축속도를 나타내는 온도 부근에서의 수축률은 TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 상대적으로 작다. TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 수축의 정도가 증가함에도 불구하고 Fig 2에서의 소결밀도의 감소는 냉각과정중 밀도를 감소시키는 요인이 발생하는 것 같다. 그 주된 요인으로는 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 존재로 인한 냉각과정 중의 균열의 생성과 ZrO<sub>2</sub>의 t → m 변태에

따른 균열의 생성이라 생각되지만 소결체의 미세구조와 관련지어 보다 더 검토가 되어야 할 것이다.

### 3.3. 미세구조

소결체의 미세구조에 미치는 TiO<sub>2</sub>의 첨가영향을 알아보기 위하여 1500°C, 2시간 소성한 시편의 연마표면에 대한 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 검게 보이는 부분이 알루미늄 입자이고, 희게 보이는 부분이 지르코니아 입자이다. AZT-3, 4의 조성에서는 알루미늄 입계 및 입내에 희색으로 보이는 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 입자가 존재하고 있는 것으로 추정된다.

2.0 wt% TiO<sub>2</sub>가 첨가된 경우(AZT-1)가 무첨가시(AZT-0) 보다 전반적으로 기공의 크기가 작고 또한 존재부위가 좁았다 이는 Fig. 2의 소결밀도의 결과와도 잘 일치하고 있다. TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 6.0 wt% 이상으로 되면서 지르코니아 입자와 알루미늄 입자의 뚜렷한 입성장을 확인할 수 있으며, AZT-4 소결체에서의 평균 결정립크기는 알루미늄이 9 μm 정도, 지르코니아가 4 μm 정도이었다. 이러한 불균일한 입성장의 결과 생기는 기공의 조대화가 밀도 감소의 요인으로 작용한다 하겠다. Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 생성으로 인한 알루미늄과 지르코니아의 입성장 억제효과는 나타나지 않았다. TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 막대형상의 알루미늄 입자는 현저히 줄어들었다.



Fig. 6. Scanning electron micrograph for AZT-4 composition after firing at 1600°C for 2 h. Microcracks are shown (arrow).

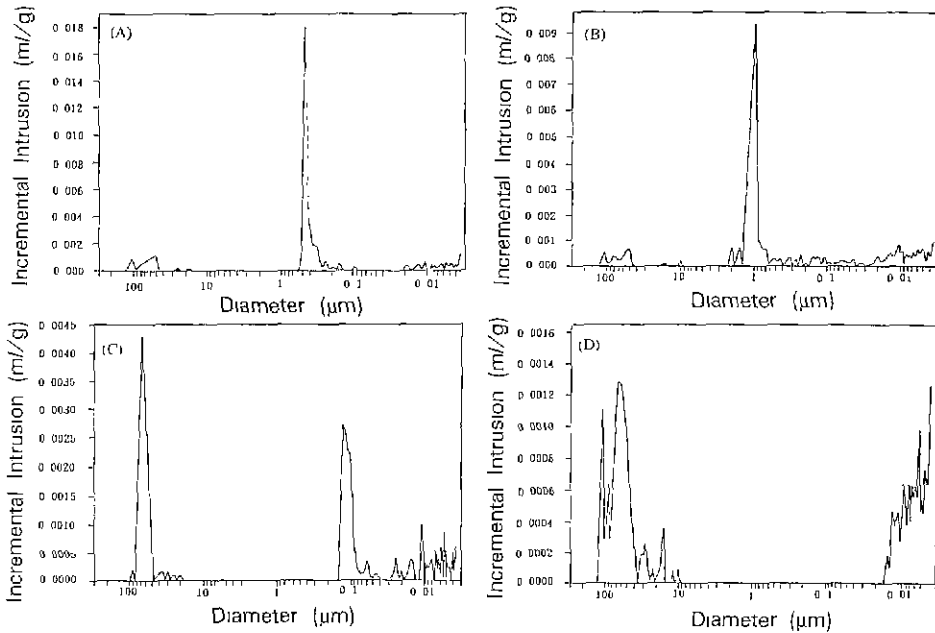


Fig. 7. Pore frequency distribution for (A) AZT-0, (B) AZT-1, (C) AZT-3 and (D) AZT-4 compositions after firing at 1500°C for 2 h.

AZT-4 조성의 1600°C 소결체에서는 1500°C 소결체에 비하여 입계기공 및 입성장이 뚜렷하였다(Fig. 6).  $ZrO_2$ 의 상전이 및 지지상과  $Al_2TiO_5$  상간의 열팽창계수의 차이로 인하여 발생한 내부응력이 입계주위에 미세균열을 생성시켰다.

1500°C에서 2시간 소성한 시편에 대한 기공크기분포 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다.  $TiO_2$ 를 함유하지 않은 AZT-0 소결체에서의 주된 기공크기는 0.5  $\mu m$  정도이었으며, 2.0 wt%  $TiO_2$  첨가시(AZT-1)는 소결의 촉진으로 인하여 기공의 전 부피(total volume)는 감소한 반면에 주된 기공크기는 1  $\mu m$  정도로 증가하였다. 한편, AZT-3, AZT-4 소결체에서의 기공크기분포는 앞의 경우와는 다른 다소 복잡한 양상을 나타내고 있다. 6 wt%  $TiO_2$ 가 첨가된(AZT-3) 경우는 100  $\mu m$  범위의 비교적 조대한 기공과 0.01  $\mu m$  이하의 미세기공 크기를 함유하며, 12 wt%  $TiO_2$ 가 첨가된(AZT-4) 경우는 주된 기공크기분포가 60  $\mu m$  부근과 0.1  $\mu m$  부근이었다. 이로부터 과잉의  $TiO_2$  첨가는 입성장(Fig. 5) 뿐만 아니라 불균일한 입성장으로 인하여 극부적인 큰 기공의 생성이 소결밀도를 낮추고(Fig. 2), 또한  $ZrO_2$ 의 상변태 및  $Al_2TiO_5$  상의 존재가 소성냉각과정중 복잡한 기공크기분포를 만드는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

$Al_2O_3-ZrO_2$  세라믹스의 소결과 미세구조에 미치는  $TiO_2$ 의 첨가영향을 검토하였다. 일부의  $TiO_2$ 는  $Al_2O_3$ 와 반응하여  $Al_2TiO_5$  화합물을 생성하였으며, 이는  $Al_2O_3$  입계 및 입내에 존재하는 것으로 추정된다.  $TiO_2$ 의 첨가는  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$  결정립의 성장을 촉진시켰으며, 상온에서 정방정 지르코니아의 안정화에는 거의 기여하지 못하였다. 2.0 wt%  $TiO_2$ 의 첨가는 소결을 촉진시켰으나, 그 이상에서는 불균일한 입성장파 그에 따른 극부적인 다량의 큰 기공의 생성으로 인하여 소결밀도를 저하시켰다. 1500°C, 2시간 소성한 소결체의 밀도는 2.0 wt%  $TiO_2$ 를 함유한 경우가 이론밀도의 약 98%로써 첨가하지 않은 경우의 84%에 비하여 훨씬 높았다.

#### REFERENCES

1. T. Kosmac, M.V. Swain and N. Claussen, "The Role of Tetragonal and Monoclinic  $ZrO_2$  on the Fracture Toughness of  $Al_2O_3-ZrO_2$  Composites," *Mater. Sci. Eng.*, **71**, 59 (1985).
2. M. Ruhle, N. Claussen and A.H. Heuer, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in  $ZrO_2$  Toughened  $Al_2O_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 195 (1986)
3. H.G. Scott, "Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System," *J. Mater. Sci.*, **10**, 1527 (1975).
4. F.H. Brown, Jr. and P. Duwez, "System  $TiO_2-ZrO_2$ ; proposed," Fig. 369 in Phase Diagram for Ceramists, edited and published by The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1964).
5. V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues and R. Stevens, "Effects of  $TiO_2$  Addition on the Sintering of  $ZrO_2-TiO_2$  Compositions and on the Retention of the Tetragonal Phase of Zirconia at Room Temperature," *J. Mater. Sci.*, **26**, 5327 (1991).
6. K. Tsukuma, "Transparent  $TiO_2-Y_2O_3-ZrO_2$  Ceramics," pp 11-20 in Zirconia Ceramics, edited by S. Somiya and M. Yoshimura, Uchida Rokakuho, Toyko (1986)
7. K.C. Radford and R.J. Bratton, "Zirconia Electrolyte Cells: Part 1 Sintering Studies," *J. Mater. Sci.*, **14**, 59 (1979).
8. S.M. Lang, C.L. Fillmore and L.H. Maxwell, "System  $Al_2O_3-TiO_2$ ; revised," Fig. 318 in Phase Diagram for Ceramists, edited and published by The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1964).
9. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal  $ZrO_2$  System by X-ray Diffraction," *Comm. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C-119 (1984).
10. C.S. Hwang, Z. Nakagawa and K. Hamano, "Microstructures and Mechanical Properties of  $TiO_2$ -Added Alumina Ceramics," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 761 (1986).
11. T. Sato, S. Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1466 (1985).