

인공 고관절 골두용 세라믹 복합재료에 대한 세라믹-세라믹 접촉 마멸 특성 분석

김환¹(세종대학교 기계공학과), 이권용²(세종대학교 의공학연구소),
김대준²(세종대학교 의공학연구소,
이명현³(요업(세라믹)기술원 신소재분석평가팀),
서원선³(요업(세라믹)기술원 신소재분석평가팀)

Ceramic-Ceramic Wear of Zirconia/Alumina Composites For The Application Of Total Hip Joint Implant

¹H. Kim* (Mech. Eng. Dept., Sejong Univ.) hw123an@hanmail.net
²K.Y. Lee(Bioengineering Research Center. Sejong Univ.) kwonlee@sejong.ac.kr
²D. J. Kim(Bioengineering Research Center. Sejong Univ.),
³M.H. Lee(Advanced Material Analysis and Evaluation Team, KICET, Seoul, Korea)
³W.S. Seo (Advanced Material Analysis and Evaluation Team, KICET, Seoul, Korea)

ABSTRACT

Ceramic femoral heads in the total hip replacement have been developed to reduce the polyethylene liner wear. Alumina and zirconia (3Y-TZP) having the excellent tribological properties are coupled against acetabular cups of polyethylene and are used in clinical application worldwide. However, alumina has a risk of catastrophic failure, and zirconia has the low temperature degradation in spite of enhanced fracture toughness. Recently, novel zirconia/alumina composite is very attractive due to the low temperature degradation (LTD)-free character and high fracture toughness.

In the present study, we focus on the wear of ceramic on ceramic, which are able to be used as femoral heads and acetabular cups. Therefore, LTD-free zirconia/alumina composites with three compositions are made in a form of disk and cylinder, and the wear of the composites is performed on pin-on-disk type wear tester. The wear is conducted with or without lubricant. All the composites fabricated with the different composition show the good wear resistance.

Key Words : Zirconia/Alumina composite, Wear, Femoral head, Acetabular cup, Low temperature degradation free

1. 서론

인공 고관절 치환술이 1960년대 시작된 이래로 지금까지 매우 성공적으로 시행되어 왔으며, 의학 발달에 의한 노년층 평균 수명의 연장 및 교통사고나 격렬한 운동을 통한 젊은층 환자의 증가로 인해 그 수요가 증가하고 있는 추세다. 고관절치환 수술은 골관절염이나 류마티스성 관절염과 같은 퇴행성 질병, 무혈성 괴사, 골수암, 그리고 사고에 의한 고관절의 외상 등을 치료하여 환자들의 고통을 완화시키며 관절의 기능을 획기적으로 회복시킨다[1-2]. 고관절 치환에 사용되는 인공고관절의 수명은 주로 고관절 골두와 마찰을 일으키는 비구컵의 마멸율에 따라 결정된다. 이러한 비구컵의 마멸량을 최소화시키기 위해 새로운 조성의 비구

컵과 골두 재료의 개발이 요구된다. 인공 관절에 쓰이는 대표적인 생체재료들은 Ti 합금, Co-Cr 합금, PMMA bone cement, 초고분자량 폴리에틸렌 (UHMWPE), 세라믹 등이다. 이중 인공 고관절 치환술에서 femoral head의 재료는 주로 Co-Cr alloy가 사용되어 왔으며, 최근에 폴리에틸렌 비구컵과의 접촉에서 마멸 입자의 생성을 줄이기 위한 노력으로 알루미늄 골두가 개발되어 사용되고 있으며, 또한, 알루미늄 세라믹 보다 파괴인성이 좋은 지르코니아를 사용한 골두도 개발되어 사용되고 있다. 지르코니아는 서유럽에서 시술되는 연간 36만 건의 고관절 수술에서 약 20%에 해당하는 골두재료로 사용되며[3] 연간 15만에서 20만 건이 시술되는 미국에서는 약 6%가 지르코니아 골두로 사용되고 있다. 1985년부터 시술된 지르코니아 골두

는 현재 약 40 만개 이상으로 추정된다.

지르코니아 골두의 일반적인 조성은 97 mol% ZrO_2 와 3 mol% Y_2O_3 (3Y-TZP)으로 되어 있다. 그러나 이러한 조성을 갖는 지르코니아 골두의 생체안정성은 지르코니아의 저온열화에 의한 급격한 강도저하에 의해 의문이 제기되어 왔다[4-6]. 저온열화는 지르코니아를 100~300℃에서 장기간 열처리 시 정방정상에서 단사정상으로의 자발적인 상전이에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다. 상전이에 따른 미세균열들이 시간이 지남에 따라 서로 연합되어 거대 균열로 발전되고 이러한 거대균열이 지르코니아의 강도를 급격히 저하시키는 원인이 된다. 상기 온도 영역 외에도 생체조건에서 저온열화가 일어날 수 있는데 이는 저온열화가 상전이에 관련된 동역학(kinetics)에 의해 결정되므로[7] 생체매식 후 체온 하에서 장기간에 걸쳐 일어날 수 있을 뿐만 아니라 저온열화가 수분 하에서 촉진됨으로[8] 체액이 있는 생체에서 발생할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 새로이 개발된 내저온열화 특성을 갖는 지르코니아/알루미나 복합체를 골두와 비구점으로 사용하기 위해 세 가지 종류의 지르코니아/알루미나 복합체를 Disk 시편과 cylinder 시편으로 제작하여 Dry 상태와 관절 내에서의 윤활상태를 소혈청을 사용하여 모사한 윤활상태 하에서의 마모 특성을 각각 평가하고 비교하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 시편

Pin-on-disk 마모실험을 위하여 disk 시편과 cylinder 시편은 저온열화가 일어나지 않는 세 가지 조성의 지르코니아/알루미나 복합체를 준비하였다. 세 가지 복합체의 조성은 Z/A #1: ((5.3Y,4.6Nb)-TZP/80 vol% Al_2O_3); Z/A #2: ((5.3Y,4.6Nb)-TZP/20 vol% Al_2O_3); Z/A #3: ((3.0Y,1.6Nb,3.6Ce)-TZP/20 vol% Al_2O_3) 이다.

각 분말을 지름 77mm 금속몰드를 이용하여 disk 형 시편으로 1 차 성형한 후 140MPa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 각 소결 조건에서 2 시간 동안 유지시켜 소결을 완료하고 로냉하여 시편을 제작하였다. 제조된 시편은 산술표면조도(Ra)가 $0.03\mu m$ 이하가 되도록 경면 가공하였다. cylinder 시편은 disk 시편과 같은 방법으로 제작되 지름 1cm, 길이 9mm 수직원통형 cylinder 로 가공하여 사용하였다.

2.2 실험 장치

본 실험을 실시할 때 사용한 Pin-on-disk 마모 실험장치(Fig.1)는 RPM, TIME, 마찰 접촉면의 길이, 하중 등을 조절할 수 있으며, 하중은 지렛대의 원리에 의해 추의 무게에 3 배에 해당하는 하중이 가해지게 된다. 상대 미끄럼 운동은 회전반복 운동과 직선왕복 운동을 동시에 실시할 수 있으며, 각 운동당 3 stations 에서 실험을 실시할 수 있다. 이번 실험에서는 직선왕복 운동만 사용하였다.

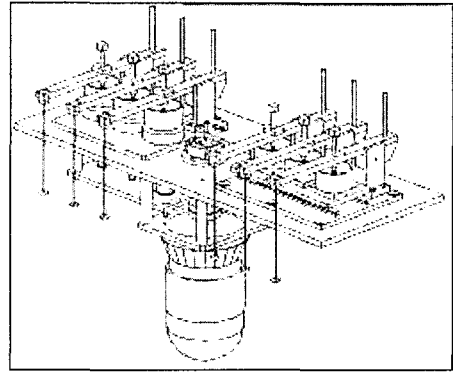


Fig. 1. Pin-on-disk wear taster

2.3 실험 방법

2.3.1 시편 준비

준비된 disk 시편과 cylinder 시편을 비누거품과 물을 이용해서 침수시키지 않고 tissue 로 깨끗이 세척한 후 Ultrasonic Cleaner (BRANSONIC 5510R-DTH)를 이용하여 15 분간 더 세척한다. 60~70℃ 정도의 온도에 5 분간 건조시킨 다음 상온에서 15 분간 더 건조시킨다. 세척과 건조가 끝난 시편은 Pin-on-disk 마모실험 장치의 지그에 장착한다.

2.3.2 윤활액(윤활실험)

마멸시험 시 윤활액으로는 3 차 증류수를 이용하여 1% sodium azide 용액을 만들고 이를 다시 소 혈청(adult bovine serum)과 체적비가 1:2 가 되도록 희석한 소 혈청용액을 상온에서 사용하였다.

2.3.3 마모 실험

마모실험은 세 가지 종류의 지르코니아/알루미나 복합체에 대해서 각각 준비된 cylinder 시편이 disk 시편에 대하여 직선왕복 미끄럼 (Linear reciprocal sliding)의 기구학적 운동 하에

서 수행하였다. 한 개의 disk 시편에 네 번의 마모실험을 실시하였는데, 이를 위해 첫 번째 마모실험의 disk 시편의 트랙에서 90° 이동하여 두 번째 마모실험을 실시하였고, 같은 방법을 두 번 더 사용하여 총 네 개의 트랙을 만들었으며, cylinder 시편 또한 동일한 방법으로 접촉면을 바꾸면서 실험을 실시하였다. Dry 상태에서의 모든 마모 실험은 상온, 상압, Dry 상태에서 실시하였고, 75N의 Contact load가 정하중에 의하여 일정하게 가해지고, 직선왕복 운동이 1Hz의 주기로 각각의 트랙에서 1×10^4 cycles, 2×10^4 cycles, 3×10^4 cycles, 4×10^4 cycles 동안 지속되었으며, 각 cycle 당 10mm의 거리를 이동하도록 설정하였다. 각각의 트랙에서 정해진 cycles의 실험이 끝난 뒤 wear track과 떨어져 나온 마모입자들의 형성모양을 디지털 카메라로 촬영을 하였고, Conforcal microscope로 wear track의 profile을 측정하였다. 또한, 마모 트랙 표면을 SEM으로 관찰하여 세 가지 복합체 재료의 마모에 의한 surface damage를 비교하였다. 윤활 상태하에서의 모든 마모 실험은 한 가지 재료에 두 개의 disk, cylinder 시편이 사용되어 졌으며, 상온, 상압, 윤활 상태에서 실시하였다. 두 개의 시편은 각각 150N, 225N의 서로 다른 Contact load를 사용해서 실험을 실시하였다. 실험장치의 설정은 직선왕복 운동이 1Hz의 주기로 각각의 트랙에서 2×10^4 cycles, 4×10^4 cycles, 6×10^4 cycles, 8×10^4 cycles 동안 지속되어지고, 각 cycle 당 10mm의 거리를 이동하도록 설정하였다. 각각의 트랙에서 정해진 cycles의 실험이 끝난 뒤 wear track을 optical microscope로 관찰하였고 wear debris들이 썩여 있는 윤활액은 따로 모아서 관찰하였다. Wear track의 profile은 Conforcal microscope로 관찰하고, wear track 표면의 damage는 SEM으로 촬영한 뒤 분석하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 Dry 상태

세 가지 지르코니아/알루미나 복합체의 마모 실험 이후의 disk 시편에서 마모입자의 발생 정도를 Table 1에 정리하였다.

각 시편별로 debris의 유무를 살펴보면, Z/A #1의 경우에는 본 실험에서 사용되어진 모든 cycle 수에 대해서 debris가 발생하지 않았으며 약간의 scratch만이 관찰되었다.

Table 1. 마모입자 발생 정도

시 편 Number of cycle	Z/A #1	Z/A #2	Z/A #3
1×10^4 cycles	debris (無)	debris (小)	debris (無)
2×10^4 cycles	debris (無)	debris (中)	debris (小)
3×10^4 cycles	debris (無)	debris (大)	debris (中)
4×10^4 cycles	debris (無)	debris (大)	debris (大)

그리고 Z/A #3는 처음 1×10^4 cycles에서는 debris가 거의 없었지만 cycle 수가 증가할수록 debris의 발생도 많아지는 것을 알 수 있었다. 반면 Z/A #2의 경우에는 모든 cycle 수에서 debris가 발생 하였으며 그 양도 cycle 수의 증가에 따라서 같이 많아지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig.1은 Table 1의 여러 경우에 대한 한 예로 각 시편의 트랙과 wear debris의 발생형태를 보여주는 Digital camera 사진이다. Z/A #1 시편 위에서는 트랙이 관찰되지 않았으며 마모입자도 관찰되지 않았다. Z/A #2 시편 위에서는 트랙이 분명하게 직사각형 모양으로 관찰되고 많은 양의 마모입자가 좌우 트랙 edge에 쌓여있는 것이 관찰되었다. Z/A #3 시편 위에서도 트랙이 직사각형 모양으로 관찰되었으나 Z/A #2 시편에 비하여 상대적으로 적은 마모입자가 발생하여 좌우 트랙 edge에 쌓여있는 것이 관찰되었다. 세 가지 disk 시편의 wear track profile을 관찰하기 위해서 Conforcal microscope를 이용하여 Z/A #1의 4×10^4 cycles, Z/A #2의 3×10^4 cycles, Z/A #3의 2×10^4 cycles의 트랙을 측정하여 3-D형상, X축 profile, Y축과 depth profile을 Fig.3에 나타내었다. Z/A #1의 4×10^4 cycles의 트랙에서는 약간의 스크래치 외에는 깊이와 폭을 확인할 수 없었다. 이것은 Conforcal microscope로 촬영했을 때 마모 트랙과 원래 시편의 표면의 차이가 거의 없다는 것을 뜻하는 것으로서 Z/A #1의 4×10^4 cycles 트랙은 마모실험으로 인한 Damage가 거의 없었다고 할 수 있다. Z/A #2의 3×10^4 cycles와 Z/A #3의 2×10^4 cycles를 비교해 보면 Z/A #2의 3×10^4 cycles의 트랙이 Z/A #3의 2×10^4 cycles의 트랙보다 깊이와 폭이 큰 것이 확인되었다.

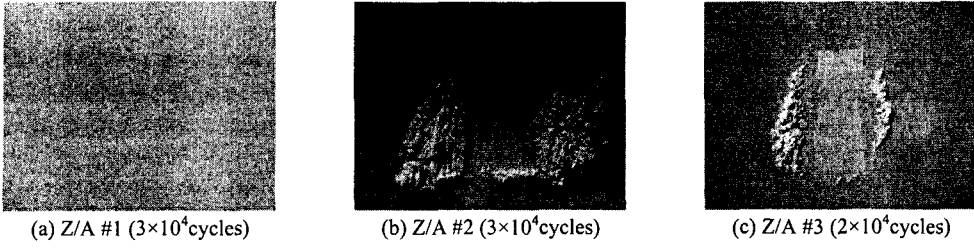


Fig. 2. 세 가지 세라믹 복합체 disk 시편에 형성된 wear track 과 wear debris 의 digital camera 사진

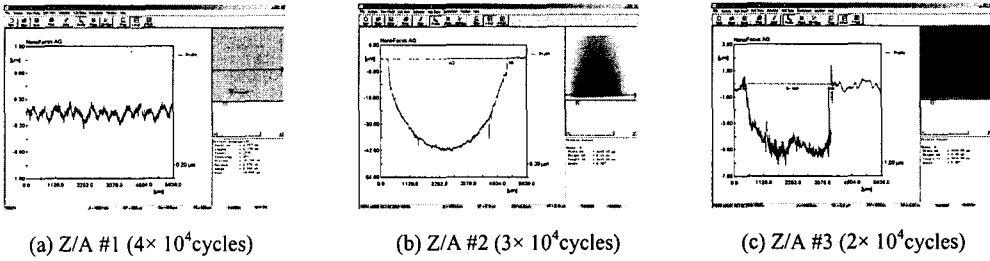


Fig. 3. Conforcal microscope 로 측정 한 wear track 의 profile

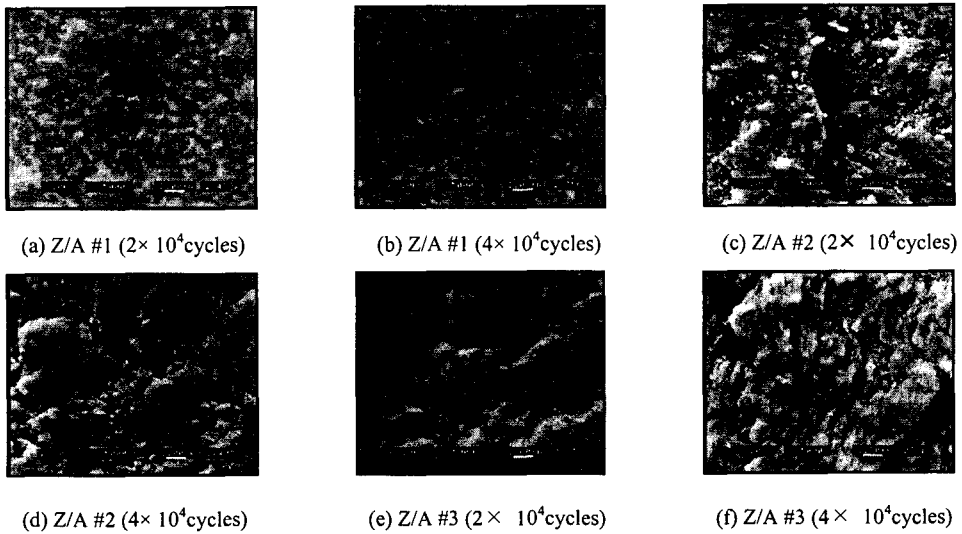


Fig. 4. 세 가지 disk 시편위의 wear track surface damage 를 보여주는 SEM 사진

세 가지 disk 시편에 형성된 wear track 표면의 손상정도를 관찰하기 위하여 SEM 을 이용하여 Z/A #1 의 2×10^4 cycles 과 4×10^4 cycles, Z/A #2 의 2×10^4 cycles 과 4×10^4 cycles, Z/A #3 의 2×10^4 cycles 과 4×10^4 cycles 의 트랙을 촬영하여 Fig.4 에 나타내었다. Z/A #1 의 경우, 2×10^4 cycles 과 4×10^4 cycles 이후에 surface damage 에 큰 차이가 없으며 digital camera 촬영에서는 볼 수 없었던 시편 가공 과정에서 발생한 듯한 defect 와 마모에 의한 작은 debris 들이 관찰되었다. Z/A #2 의 경우, 2×10^4 cycles 이후에 표면이 깨지고 층이 지면서 마멸 입자들이 발생하는 것이 관찰되었으며, 4×10^4 cycles 이후에는 층이 쪼갠 부분이 연속적인 미끄럼 접촉아래에서 으깨지면서 마치 구름 모양의 여러 층이 형성되는 것이 관찰되었다. 이 과정에서 많은 양의 wear debris 가 발생하고 연속적인 미끄럼 접촉아래에서 damage 가 축적되어 지속적으로 debris 가 발생하여 track 내의 depth profile 이 점점 깊어지는 것으로 사려된다. Z/A #3 의 경우, 2×10^4 cycles 이후에 Z/A #2 와는 달리 large crack 형성보다는 상대적으로 작은 crack 들이 표면에 생기고 층이 저서 으깨지면서 물결 모양의 여러 층이 형성되는 것이 관찰되었으며, 4×10^4 cycles 이후에는 물결 모양의 간격이 좁아지고 여러 층이 촘촘하게 겹쳐지면서 damage 가 축적되고 상대적으로 적은 wear debris 가 발생하는 것으로 관찰되었다. 이는 Fig.3(c)에서 Z/A #2 보다 적은 depth profile 이 측정된 것과 같은 맥락의 결과로 볼 수 있다.

이상의 마모실험 결과로부터 세 가지 세라믹 복합체에 대한 내마모 특성을 종합하여 보면 알루미늄이 80% 함유된 Z/A #1 이 가장 좋은 내마모 특성을 보였으며, 이는 알루미늄 함량이 커서 상대적으로 경도가 크고 100% 알루미늄에서 쉽게 발생하는 grain boundary failure 가 인성이 좋은 지르코니아와 복합체를 형성하면서 failure 발생을 억제하여 좋은 마모 저항성을 갖게 된 것으로 여겨진다.

3.2 윤활 상태

하중에 따른 마멸특성 영향평가에 있어서 dry 상태에서의 마멸실험 하중조건과 같은 75N 의 하중을 가하였으나 윤활 상태의 실험조건에서는 마멸이 관찰되지 않았다. 따라서 실제 사용조건과 큰 차이가 나는 150N 과 225N 의 하중을 가하여 마멸실험을 수행하였다. 따라서, 누적이동거리 또는 반복횟수는 가혹한 조건이므로 상대적인 비교로 확인하기로 하였다.

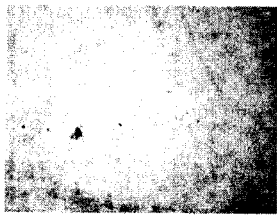
윤활 마모 실험 후의 마모양이 정량화 할 수 없을 만큼 작은 양인 실험 결과에 대하여 발생한 wear debris 를 확인하기 위하여 150N 과 225N 의 하중 하에서 8×10^4 cycles 이후 각각의 시편들에 대한 윤활 마모 실험에 사용된 윤활액의 sample 을 대상으로 광학현미경으로 촬영한 사진들을 Fig. 5 에 나타내었다.

Fig. 5 에 보여 지는 모든 disk 시편에 대한 윤활액 내에서 검은 particle 형상의 wear debris 가 관찰되었으며 포함된 debris 의 양은 서로서로 비슷하다. 그러나 debris 들이 엉겨 붙어 있을 수 있기 때문에 debris 의 크기나 형상에 대한 비교는 의미가 없다. 소혈청 윤활상태에서의 세 가지 세라믹 복합체 disk 시편에 대한 마모 실험 모두에서 미세한 양이지만 wear debris 가 발생한 것이 확인되었다.

마모 실험이 끝난 후 각각의 disk 시편에 대하여 150N, 225N 의 두 가지 Contact load 하에서 8×10^4 cycles 에 의해 생겨난 표면위의 wear track 을 광학 현미경으로 확대하여 촬영한 사진을 Fig. 6 에 나타내었다.

각 시편에서의 wear track 은 낮은 배율의 관찰에서 선 접촉에 의한 직사각형 형태를 보였다. 100 배의 배율로 관찰했을 때 profile 의 깊이가 깊게 형성되지 않고 표면의 폴리싱 부분만이 조금 손상된 정도로 판단되었다. 150N 과 225N 모두에서 Z/A #2 의 트랙이 일정정도 관찰되었는데 이것은 Z/A #2 가 다른 복합체 시편들에 비해서 상대적으로 surface damage 가 좀더 많이 발생한 것으로 볼 수 있다. 225N 하중에서 Z/A #2 나 Z/A #3 는 평균적으로 damage 가 관찰되었으나 Z/A #1 의 경우에는 특정부위에서만 damage 가 관찰되었다. 이는 Z/A #1 의 경도가 높은 것에 기인하는 것으로 보여진다. 그러나 전체적으로 육안관찰과 광학현미경관찰에서는 wear track 이 분명하게 형성되지 않을 정도로 모든 disk 시편에서의 마모 저항성은 좋은 것으로 사려된다.

Optical microscope 관찰로는 분명하게 형성되지 않은 wear track 의 profile 을 Confocal microscope 로 관찰해 보았지만 wear track 에서의 profile 과 원래 표면에서의 profile 차이가 Confocal microscope 가 가지고 있는 오차 범위보다 작아서 3-D 형상으로의 측정은 불가능하였다. 이들 분석 결과를 토대로 윤활 마모 실험에서의 세 가지 세라믹 복합체 disk 시편에서의 마모에 의한 표면 profile 의 변화는 측정할 수 없을 만큼 작았고, 각 세 가지 복합체 시편간의 마모의 차이도 아주 미세한 것으로



(a) Z/A#1 (8×10^4 cycles, 150N)

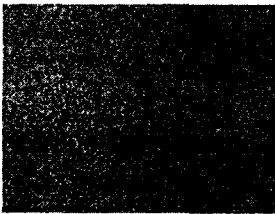


(b) Z/A#2 (8×10^4 cycles, 225N)

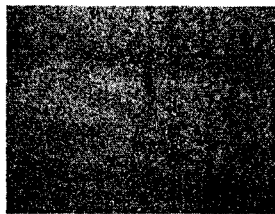


(c) Z/A#3 (8×10^4 cycles, 150N)

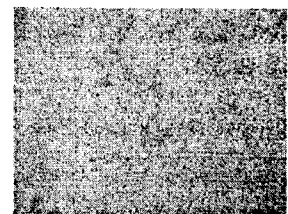
Fig. 5. 광학현미경으로 촬영한 윤활액속의 wear debris



(a) Z/A#1 (8×10^4 cycles, 255N)

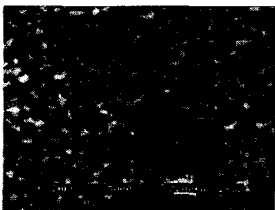


(b) Z/A#2 (8×10^4 cycles, 150N)

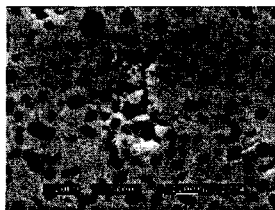


(c) Z/A#3 (8×10^4 cycles, 225N)

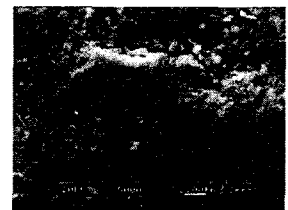
Fig. 6. 건조 후 광학현미경으로 촬영한 wear track ($\times 100$).



(a) Z/A#1 (8×10^4 cycles, 255N)

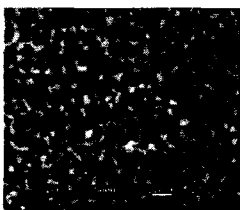


(b) Z/A#2 (8×10^4 cycles, 150N)



(f) Z/A#3 (8×10^4 cycles, 225N)

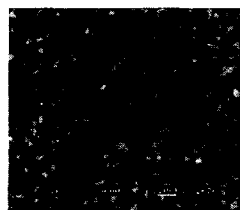
Fig. 7. SEM 사진들과 damage 또는 wear mechanism 분석결과.



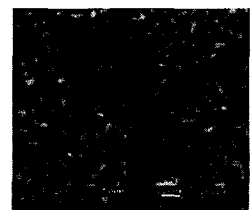
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8. 하중 225N 하에서 Z/A#1 시편들의 사이클에 따른 SEM 사진.
Z/A#1 (a) 2×10^4 cycles (b) 4×10^4 cycles (c) 6×10^4 cycles (d) 8×10^4 cycles.

판단된다.

윤활 마모 실험 이후 각각의 disk 시편위에 형성된 wear track 표면을 SEM 으로 관찰한 결과를 Fig. 7 에 나타내었다. 하중 150N 의 윤활 마모 실험에 있어서 Z/A #1, Z/A #2, Z/A #3 소재 모두에서 broken out particle 에 의한 grooving 은 관찰되지 않았으며 모든 소재들은 grain removal 만 관찰되었다. 하중 225N 의 윤활마모실험에 있어서 Z/A #1 에서는 grain loosening 이 관찰되었는데(Fig. 7(a)) 이는 가장 작은 인성에 기인하는 것으로 보여진다. 하중 225N 의 윤활마모실험에 있어서 Z/A #2 과 Z/A #3 소재에서는 전체적으로 grain removal 이 과도하게 발생하거나(Fig. 7(b)) macro crack 이 관찰되었다(Fig. 7(c)).

Fig. 8 은 하중 225N 하에서 Z/A#1 시편들에 2×10^4 cycles, 4×10^4 cycles, 6×10^4 cycles, 8×10^4 cycles 의 반복하중을 가하였을 때 damage 와 wear mechanism 을 관찰한 결과이다. 2×10^4 cycles 에서는 grain removal 만 관찰되었으나, 4×10^4 cycles 에서 grain loosening 이 시작되는 것이 관찰되었다. 8×10^4 cycles 에서는 grain loosening 이 확실히 관찰되었다.

4. 결론

먼저 Dry 상태 하에서 Pin-on-disk 마모 실험을 통하여 새로이 제조된 세 가지 지르코니아/알루미나 복합체 조성 Z/A #1, Z/A#2, Z/A#3 에 대하여 disk 시편과 cylinder 시편으로 제작하여 같은 재질 간 접촉 시의 내마모 특성을 분석한 결과, 모든 복합체 조성에서 마모양은 $Z/A\#2 > Z/A\#3 > Z/A\#1$ 의 순서로 많이 나타났다.

다음으로 소혈청을 이용한 Pin-on-disk 윤활 마모 실험을 통하여 새로이 제조된 세 가지 지르코니아/알루미나 복합체 조성 Z/A#1, Z/A#2, Z/A#3 에 대하여 disk 시편과 cylinder 시편으로 제작하여 같은 재질 간 접촉 시의 내마모 특성을 분석한 결과, 모든 복합체 조성이 마모양을 정량화할 수 없을 정도로 좋은 마모 저항성을 보였다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업(N11-A08-1402-03-1-3)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 김대준, 한국세라믹스연감 2000, 월간세라믹스, pp 169-175, 2000.
2. 김대준, 세라미스트 3[3], 32, 2000.
3. J. Briggs., Engineering Ceramics in Europe and The USA, Enceram, UK 1999.
4. FDA: Recall of zirconia ceramic femoral heads for hip implants, Sep. 13, 2001.
5. FDA: Steam Re-sterilization causes deterioration of zirconia ceramic heads of total hip prosthesis, Jun. 5, 1997.
6. IC Clarke et. al. Abstract Book of 104th Ann. Meeting of the Am. Ceram Soc., pp.73 2002.
7. D.-J. Kim, H.-J. Jung and D.-H. Cho., Solid State Ionics Vol. 80, pp.67 1995.
8. S. Lawson., J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 15, pp.485 1995.