



Mikołaj Szafran*, Paulina Bednarek, Paweł Piwowarski

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

* Corresponding author. E-mail: szafran@ch.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 20.01.2010

KOMPOZYTY CERAMICZNE TYPU Al_2O_3 - ZrO_2 FORMOWANE Z UDZIAŁEM ENZYMÓW

Na przestrzeni ostatnich lat prowadzone są intensywne badania nad zastosowaniem technik formowania elementów ceramicznych opartych na układach koloidalnych. Do jednych z takich metod należy bezpośrednie odlewanie koagulacyjne (Direct Coagulation Casting, DCC), dzięki któremu można formować elementy o skomplikowanej geometrii, stosując ceramiczne masy lejne o wysokim stężeniu fazy stałej i małej ilości dodatków organicznych. W artykule przedstawiono wyniki badań nad formowaniem elementów z kompozytów tlenku glinu z tlenkiem cyrkonu z wykorzystaniem reakcji enzymatycznego rozkładu trójoctanu glicerolu lipazą. Na drodze eksperymentalnej dobrano optymalny skład masy lejnej tak, aby lepkość układu była stosunkowo niska, a czas koagulacji masy relatywnie krótki. Otrzymane elementy spieczono w temperaturze $1600^\circ C$. Uzyskano spieki o gęstości względnej powyżej 98% oraz o wysokich wartościach twardości mierzonej metodą Vickersa i odporności na kruche pękanie K_{IC} , mierzonej metodą pomiaru długości pęknięć wykonanych wgłębnikiem diamentowym Vickersa.

Słowa kluczowe: kompozyty Al_2O_3 - ZrO_2 , bezpośrednie odlewanie koagulujące (DCC), reakcja enzymatyczna, twardość Vickersa, odporność na kruche pękanie

COMPOSITES Al_2O_3 - ZrO_2 SHAPED WITH THE PARTICIPATION OF ENZYMES

In recent years the forming processes of elements, in which the ceramic green bodies are produced from ceramic suspensions are being investigated. The Direct Coagulation Casting (DCC) is a new and promising method of molding samples from ceramic slips of high solid loading. In the method the enzyme-catalized reaction is used to shift the pH of the ceramic suspension to the isoelectric point, what causes the coagulation of the slurry.

The aim of this work was the research on shaping alumina-zirconia composites with the application of lipase-catalized decomposition of glycerin triacetate. In DCC method the optimal content of the casting slip was experimentally chosen. The slip gaining small amount of organic additives, good flow properties and the shortest time after which the intensive increase of viscosity was observed, was considered as optimal. The sintering temperature leading to the best density and mechanical strength parameters was found to be $1600^\circ C$. The relative densities of DCC sintered samples were higher than 98%. The fracture toughness K_{IC} for DCC samples are in the upper range of the values published for similar ceramics. The main conclusion is that DCC method, using the lipase-catalized decomposition of glycerin triacetate, can be successfully applied to forming of complex-shaped alumina-zirconia composites. Very good mechanical properties can be achieved due to the low content of binders and other additives.

Keywords: Al_2O_3 - ZrO_2 composites, direct coagulation casting, enzymatic reaction, Vicker's hardness, fracture toughness

WSTĘP

Materiały o dużej twardości, odporności na ścieranie i na działanie wysokich temperatur cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem, a prężnie rozwijający się przemysł światowy poszukuje coraz nowszych i lepszych tworzyw konstrukcyjnych. Do materiałów, które jednocześnie spełniają kryteria odpowiedniej twardości, niskiej ścieralności, dużej odporności chemicznej i termicznej, należą materiały ceramiczne i kompozytowe. Przy tym wymagane jest, aby możliwe było efektywne wytwarzanie elementów o dokładnie określonych wymiarach i skomplikowanej geometrii.

Wyroby ceramiczne o złożonej geometrii formowane są głównie przez odlewanie z mas lejnych do porowatych form gipsowych, formowanie wtryskowe proszku ceramicznego zmieszanego z odpowiednio dobranym spoiwem oraz przez odlewanie żelowe polegające na wymieszaniu proszku ceramicznego z monomerem i inicjatorem polimeryzacji. Wymienione powyżej metody formowania posiadają pewne wady, do których można zaliczyć między innymi:

- Odlewając masy lejne do porowatych form gipsowych, w formowanym elemencie powstaje gradient gęstości.

Filtracyjne działanie porowatych formy gipsowej powoduje migrację związków organicznych i niejednorodny rozkład substancji rozpuszczalnych, tj. spoiwa, związków nieorganicznych itp. Poważną wadą tej metody jest również to, że w miarę zatykania się porów form gipsowych drobnymi cząstkami materiałów ceramicznych „siła ssania” formy maleje, zmienia się okres trwałości gęstwy i tym samym jakość kolejnych półfabrykatów.

- Stosując formowanie wtryskowe, występują trudności z usuwaniem spoiwa z osnowy (jego ilość wynosi około 20÷40% obj.), co objawia się powstawaniem defektów. Ponadto metodą tą można otrzymać tylko elementy o małych rozmiarach do ok. 30 cm, przy czym jeden z wymiarów musi być mniejszy od 1 cm.
- W metodzie odlewania żelowego stosuje się związki organiczne, z których niektóre charakteryzują się dość wysoką toksycznością. Przy spiekaniu wyrobów ceramicznych, w zależności od zastosowanego monomeru, mogą powstawać wtórne związki szkodliwe dla środowiska [1, 2].

Z tego względu duże nadzieje wiąże się m.in. z metodami opartymi na zastosowaniu enzymów, a właściwości tych związków wykorzystuje się w wielu dziedzinach. Są to związki pochodzenia biologicznego, których działanie zostało zauważone w drożdżach, stąd też pochodzi ich nazwa „*en zyme*”, co tłumaczone jest z języka greckiego jako „w drożdżach”. Dziedzinę, w której reakcje są wspomagane udziałem tych związków, nazwano biokatalizą, a enzymy, które ją katalizują, biokatalizatorami. Jedną z głównych zalet enzymów jest selektywność reakcji [3]. Odpowiedni enzym działa tylko na jeden rodzaj związków. Ich selektywność wynika z zasady działania enzymów zwanej zasadą zamka i klucza. Klucz, czyli biokatalizator, pasuje tylko do jednego zamka, czyli do jednego substratu. To właśnie ta zasada powoduje, iż wykorzystywane są ich właściwości w wielu dziedzinach, również w wytwarzaniu materiałów ceramicznych.

Coraz bardziej popularne przy produkcji tworzyw ceramicznych z użyciem enzymów stają się metody wykorzystujące procesy koloidalne. Jedną z takich metod jest metoda bezpośredniego odlewania koagulacyjnego (*ang. Direct Coagulation Casting, DCC*). Metoda ta polega na zmianie pH lub/i siły jonowej zawiesiny. Konsekwencją takiej zmiany jest wpływ na budowę podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstek proszku zawieszzonego w ceramicznej masie lejnej. Metoda DCC jest metodą formowania z mas lejnych o wysokim stężeniu fazy stałej z zastosowaniem reakcji enzymatycznych [4, 5]. Enzymy odgrywają kluczową rolę w tym procesie. Ich zadanie polega na rozkładzie odpowiednio dobranej substancji tak, iż w wyniku tego rozkładu powstają związki zmieniające pH masy lejnej. W konsekwencji ulega zmianie budowa podwójnej warstwy elektrycznej wokół proszku ceramicznego, co prowadzi do zmniejszenia sił elektrostatycznego odpychania warstw elektrycznych [6]. W punkcie izoelektrycznym, czyli

w punkcie, w którym siły elektrostatyczne działające pomiędzy cząstkami stają się mniejsze od sił van der Waalsa, następuje szybka koagulacja ceramicznej masy lejnej [7, 8]. W rezultacie uzyskuje się elementy o dużej jednorodności i niskiej zawartości substancji organicznej.

Ważnym parametrem tego procesu jest czas jego trwania. W przypadku gdy przemiana jest za szybka, masa koaguluje, zanim zdąży dokładnie wypełnić formę. Natomiast gdy przemiana jest za wolna, potrzebny jest długi czas oczekiwania na wyjęcie elementu z formy. Posługując się odpowiednio dobranym stosunkiem enzymu do substratu można kontrolować zmianę pH lub/i siły jonowej w czasie, a co za tym idzie - można kontrolować czas koagulacji masy lejnej [9]. Cały proces przebiega w temperaturze otoczenia i pod normalnym ciśnieniem, co jest niezwykle istotne z technologicznego punktu widzenia.

Kolejnym ważnym aspektem tworzenia nowoczesnych materiałów ceramicznych jest łączenie ich z innym materiałem i tworzenie tak zwanych kompozytów. Dodawany materiał może być materiałem ceramicznym, wtedy mówimy o tzw. kompozycie ceramika-ceramika. Przykładowo elementy wykonane z tlenku glinu mają ogromne zalety, takie jak: wysoka ogniotrwałość, odporność na ścieranie, duża mikrotwardość itp., ale posiadają wadę charakterystyczną dla tworzyw ceramicznych - kruche pękanie. By poprawić odporność na kruche pękanie, można na przykład stworzyć kompozyt tlenku glinu z tlenkiem cyrkonu, mulitem itp. Różnice w szybkości zmian objętości ziaren składników proszku ceramicznego w trakcie spiekania i chłodzenia powodują powstanie naprężeń lub też mikrospękań, których rezultatem jest zatrzymanie pęknięcia w objętości całego elementu [10]. Tworzenie kompozytów pozwala na poprawienie również innych wcześniej wymienionych parametrów materiału.

Zastosowanie metody DCC do wytwarzania ceramicznych tworzyw kompozytowych pozwala na otrzymywanie elementów o doskonałych właściwościach mechanicznych, a zarazem o skomplikowanej geometrii.

W artykule przedstawiono wyniki badań nad formowaniem kompozytów tlenku glinu z tlenkiem cyrkonu z wykorzystaniem reakcji enzymatycznego rozkładu trójoctanu glicerolu lipazą.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Stosowane surowce i odczynniki

Do wytwarzania kształtek ceramicznych zastosowano następujące proszki:

- Al_2O_3 A16SG firmy ALCOA o średniej wielkości ziarna $0,5 \mu\text{m}$ i powierzchni właściwej mierzonej metodą BET wynoszącej $8,28 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz gęstości zmierzonej za pomocą piknometru helowego Accu Pyc 1340 (firmy Micromeritics) równej $3,968 \text{ g}/\text{cm}^3$.

- ZrO_2 firmy Unitec Ceramics o średniej wielkości ziarna 0,6 μm , powierzchni właściwej mierzonej metodą BET wynoszącej 5,5 m^2/g , gęstości piknometrycznej 5,825 g/cm^3 , z domieszką 3% mol Y_2O_3 .

Jako rozpuszczalnik zastosowano wodę redestylowaną, a jako środek upłynniający masy lejne zastosowano mieszaninę wodorocytrynianu diamonu, DAC (cz.d.a., POCH Gliwice) oraz kwasu cytrynowego, CA (cz.d.a. POCH Gliwice). Jako biokatalizator reakcji rozkładu używana była lipaza LIPOZYME CALB L LCN02103 firmy Novozymes. Substancją ulegającą rozkładowi pod wpływem lipazy był trójoctan glicerolu firmy Fluka o czystości > 99% i gęstości 1,16 g/cm^3 .

Metodyka badań

Założony skład mieszaniny proszków (90% obj. Al_2O_3 i 10% obj. ZrO_2) uzyskiwano poprzez mieszanie w wodzie odpowiednich ilości poszczególnych proszków w młynie ceramicznym z użyciem ceramicznych młyników (cylpepsów). Stosunek wagowy proszku ceramicznego, wody oraz młyników wynosił 1:1:1, a czas mieszania wynosił 4 godziny. Uzyskaną w ten sposób zawiesinę suszono w temperaturze 105°C do uzyskania stałej masy.

W procesie formowania elementów metodą DCC pierwszym etapem było odważenie odpowiedniej ilości składników: proszków ceramicznych, rozpuszczalnika, środka upłynniającego oraz substratu reakcji enzymatycznej. Powyższe składniki masy lejnej mieszano przez 1 h 30 min w odśrodkowym młynie kulowym PM 100 firmy Retsch. Następnie do masy dodawano enzymu i mieszano przez kolejne 15 min.

W celu wyznaczenia pH punktu izoelektrycznego czystych proszków oraz proszków z dodatkiem pozostałych składników masy lejnej zostały wykonane pomiary potencjału dzeta. Wartość pH roztworu zmieniano w zakresie od około 2÷3 do około 11 poprzez dodatek roztworu HCl o stężeniu 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$ i roztworu NaOH o stężeniu 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$. Pomiary prowadzono w elektrolicie NaCl o stężeniu $10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$ i temperaturze 25°C. Pomiary wykonano na aparaturze Zetasizera 3000 firmy Malvern.

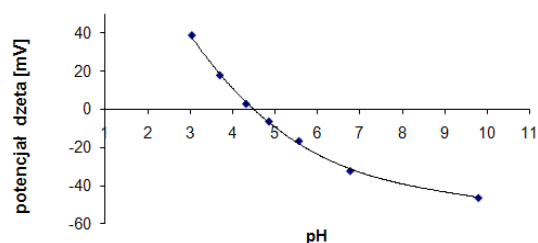
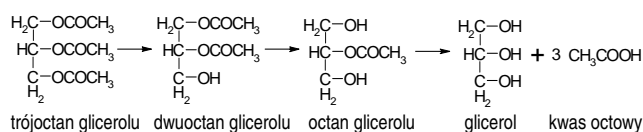
Pomiary lepkości otrzymanych mas w funkcji czasu zmierzono za pomocą wiskozymetru rotacyjnego Brookfield RVDV -II+ PRO Viscometer (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., USA). Następnie uzyskaną masę lejną odpowietrzano poprzez wytrząsanie i wlewano do uprzednio przygotowanych form, pokrytych środkiem antyadhezyjnym. Do odlewania kształtek używano form z PVC o kształcie walca, o średnicy 2 cm i wysokości ok. 0,6 cm. Kształtki pozostawiano w formach do momentu skoagulowania masy. Część kształtek surowych po wyjęciu z formy i wysuszeniu została poddana badaniom wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie metodą „testu brazylijskiego”. Pozostałe kształtki wypalano w temperaturze 1600°C/1 h przy szybkości nagrzewania

3,5°C/min. Po spiekaniu oznaczano ich gęstość względną, skurcz liniowy i objętościowy, porowatość otwartą, twardość (metodą Vickersa), współczynnik odporności na kruche pęknięcie (K_{IC}) oraz średnią wielkość ziarna. Badania twardości zostały przeprowadzone na twardościomierzu firmy Zwick ZHV20 z odczytem cyfrowym w skali Vickersa.

W pracy określono także krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} . Zastosowano metodę opartą na pomiarze długości pęknięć na wypolerowanej powierzchni próbki, wykonanych wgłębnikiem diamentowym Vickersa przy określonych obciążeniach zewnętrznych. Zastosowano obciążenia w zakresie od 100 do 200 N. Pomiar długości spękań wykonano w mikroskopie optycznym przy powiększeniu 400x. W celu określenia mikrostruktury tworzyw ceramicznych po spiekaniu posłużono się analizą mikroskopową.

Wyniki badań i dyskusja wyników

W celu określenia pH punktu izoelektrycznego mas lejnych wykonane zostały pomiary potencjału elektrokinetycznego (potencjału dzeta) w funkcji pH. Zmierzono także pH masy lejnej jedynie z tlenkiem glinu (bez dodatku upłynniaczy i innych składników ceramicznej masy lejnej), które wynosiło 8,8. Dzięki tym pomiarom możliwe było określenie zmiany pH koniecznej do zajścia procesu samoistnej koagulacji. Na podstawie otrzymanych wyników (przedstawionych na rysunku 1) stwierdzono, że należy przesunąć wartość pH w stronę odczynu kwaśnego o 4,2 jednostki pH. Zmiany pH od odczynu zasadowego do obojętnego czy nawet kwasowego, możliwe do wykorzystania w metodzie DCC, występują podczas reakcji hydrolizy estrów. Spośród wielu estrów do wewnętrznej zmiany pH w praktyce są stosowane zazwyczaj tylko proste dwu- i trójoctany glicerolu. Hydroliza tych związków zachodzi w etapach, w których powstaje kwas octowy zgodnie z reakcją:



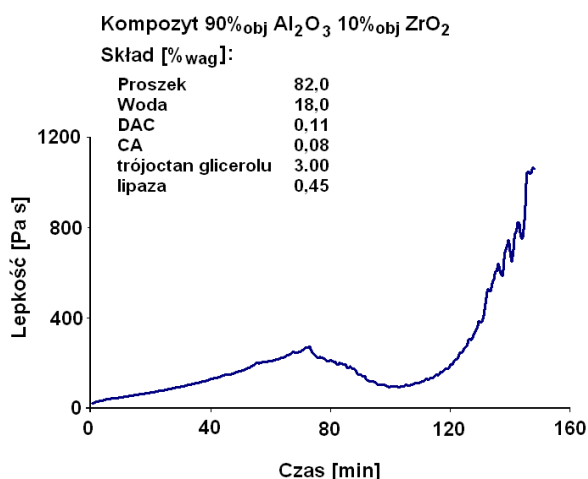
Rys. 1. Zależność potencjału dzeta od pH dla masy lejnej kompozytu 90% obj. Al_2O_3 , 10% obj. ZrO_2

Fig. 1. Zeta potential curve as a function of pH for the composite: 90 vol. % Al_2O_3 , 10 vol. % ZrO_2

Jednym z enzymów wspomagających hydrolizę estrów jest lipaza. Lipazy są to rozpuszczalne w wodzie

enzymy, działające na nierozpuszczalnych w wodzie substratach. Istnieje duża rodzina lipaz wykazujących tę samą strukturę. Analiza krystalograficzna promieniami Roentgena pokazuje, że lipazy posiadają ukryte miejsca katalityczne, a aktywacja zachodzi jako rezultat zmiany konformacji zaindukowanej przez łączenie do fazy lipidowej.

Czynnikami wpływającymi na czas koagulacji są składniki wpływające na zmianę pH i/lub siły jonowej masy leejnej. Do czynników tych należy więc ilość upłynniaczy, enzymu i substratów reakcji enzymatycznej. W celu określenia czasu koagulacji mierzono lepkość masy leejnej w zależności od czasu. Badania przeprowadzono dla różnych składów masy leejnej. Za optymalny przyjęto skład o dostatecznie niskiej lepkości początkowej i charakteryzujący się najkrótszym czasem, po którym następował intensywny wzrost lepkości. Zależność lepkości od czasu dla optymalnego składu kompozytovej masy leejnej przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zależność lepkości od czasu dla masy leejnej kompozytu tlenku glinu z tlenkiem cyrkonu

Fig. 2. Viscosity curve as a function of time for the composite slurry of alumina with zirconia

Na rysunku 2 obserwuje się zjawisko skokowej zmiany lepkości. Zjawisko to można wytłumaczyć tym, iż w miarę wzrostu ilości agregatów następuje moment, gdy zaczynają się one stykać między sobą i w wyniku ścinania następuje częściowy ich rozpad oraz zmniejszenie wymiarów, czego efektem jest spadek lepkości. Ponowne przyłączenie się kolejnych cząstek tlenku glinu prowadzi do kolejnego wzrostu lepkości.

Serię 10 próbek uformowanych metodą DCC z masy leejnej o składzie przedstawionym na rysunku 2 spieczono w temperaturze 1600°C . Wyniki pomiarów podstawowych parametrów wykonanych dla spieków podano w tabeli 1.

Na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli 1 można stwierdzić, że proces bezpośredniego odlewania koagulującego pozwala na otrzymanie kształtek ceramicznych o wysokiej gęstości.

TABELA 1. Średnie wartości parametrów kształtek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ spieczonych w temp. 1600°C
TABLE 1. The average values of specimens' parameters of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintered at 1600°C

| | |
|----------------------------------|------|
| skurczliwość liniowa, % | 16,8 |
| skurczliwość objętościowa, % | 43,6 |
| gęstość pozorna, g/cm^3 | 4,0 |
| gęstość względna, % | 98,2 |
| nasiąkliwość wodna, % | 0,0 |
| porowatość otwarta, % | 0,0 |

W tabeli 2 podano wyniki pomiarów twardości metodą Vickersa dla kształtek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ wykonanych metodą DCC spiekanych w temperaturze 1600°C .

TABELA 2. Twardość Vickersa dla kształtek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
TABLE 2. Vicker's hardness of composite specimens $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

| Twardość przy obciążeniu 10 kG | | Twardość przy obciążeniu 20 kG | |
|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| HV 10 | GPa | HV 20 | GPa |
| 1723,0 | 16,9 | 1637,7 | 16,1 |

Wyniki obliczeń współczynnika odporności na kruche pęknięcie K_{IC} dla kształtek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ wykonanych metodą DCC i spiekanych w temperaturze 1600°C przedstawiono w tabeli 3. Przy obciążeniu 100 N liczba spękań centralnych była zbyt mała, aby wartości współczynnika intensywności naprężeń wyliczone na tej podstawie można było uznać za miarodajne, dlatego nie podano ich w tabeli 3. Przy obciążeniu 200 N spękania centralne stanowiły większość. Do obliczeń współczynnika K_{IC} przyjęto wartość modułu sprężystości $E = 380$ GPa. Należy zwrócić uwagę na duże odchylenie standardowe pomiarów, co świadczy o dużej niepewności pomiaru. Wynika to z metody pomiarowej, opartej na obserwacji i ocenie spękań. Mimo dużej wartości odchylenia standardowego, wyniki pomiarów należy ocenić jako bardzo dobre, ponieważ uzyskane wartości współczynnika K_{IC} mieszczą się w górnym zakresie wartości podawanych w literaturze dla tego typu materiałów [10]. Należy dodać, że wartości K_{IC} dla spieków z czystego Al_2O_3 mieszczą się na ogół w zakresie $3\div 5$ $\text{MPa m}^{0,5}$ [6].

TABELA 3. Współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} dla kształtek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
TABLE 3. Fracture toughness K_{IC} of composite specimens of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

| | K_{IC} dla spękań centralnych $\text{MPa m}^{0,5}$ | K_{IC} dla spękań Palmquista $\text{MPa m}^{0,5}$ |
|---|--|---|
| Średnia wartość K_{IC} dla obc. 100 N | - | 9,08 |
| Odchylenie standardowe | - | 1,36 |
| Średnia wartość K_{IC} dla obc. 200 N | 6,40 | 12,79 |
| Odchylenie standardowe | 1,13 (18%) | 3,42 (27%) |

WNIOSKI

Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że metodę DCC, wykorzystującą reakcję enzymatycznego rozkładu trójoctanu glicerolu lipazą, można z powodzeniem zastosować do formowania kompozytów w układzie tlenek glinu-tlenek cyrkonu. Otrzymane metodą DCC kształtki mają dużą gęstość względną, wynoszącą powyżej 98%. Twardość mierzona metodą Vickersa dla kształtek formowanych metodą DCC przy obciążeniu 20 kG wynosiła 16,1 GPa, a współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} wynosił $12,8 \text{ MPa m}^{0,5}$, co można uznać za wynik świadczący o wysokiej odporności na kruche pękanie tego typu kompozytów ceramicznych.

Podziękowania

Praca finansowana przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.

LITERATURA

- [1] Szafran M., Bednarek P., Jach D., Formowanie tworzyw ceramicznych metodą „gelcasting”, *Materiały Ceramiczne* 2007, 1, 17-25.
- [2] Bednarek P., Jach D., Szafran M., Mizerski T., Monomery akrylanowe w formowaniu tworzyw ceramicznych metodą gelcasting, *Polski Biuletyn Ceramiczny* 2008, 103/2, 845-852.
- [3] Rizzarelli P, Impallomeni G, Evidence for selective hydrolysis of aliphatic copolyesters induced by lipase catalysis, *Biomacromol.* 2004, 5, 433-444.
- [4] Gauckler L., Graule Th, Baader F., Ceramic forming using enzyme catalyzed reactions, *Mat. Chem. Phys.* 1999, 61, 78-102.
- [5] Graule T.J., Baader F.H., Gauckler L.J., Shaping of ceramic green compacts direct from suspensions by enzyme catalyzed reactions, *Ceram. Forum Int.* 1994, 71, 317-323.
- [6] Tervoort E., Tervoort T.A., Gauckler L.J., Chemical Aspects of Direct Coagulation Casting of Alumina Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, 87[8], 1530-1535.
- [7] Lewis J.A., Colloidal Processing of Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, 83[10], 2341-2359.
- [8] Guozhong C., Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications, Imperial College Press 2004.
- [9] Jach K., Formowanie tworzyw ceramicznych z zastosowaniem procesu flokulacji enzymatycznej, rozprawa doktorska, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
- [10] Tuan W., Chen R., Wang T., Cheng C., Kuo P., Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002, 22, 2827-2833.