

Anita Tomaszewska-Grzęda¹, Mikołaj Szafran²

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zakład Technologii Nieorganicznej i Ceramiki, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

KOMPOZYTY CERAMICZNE FORMOWANE Z WYKORZYSTANIEM WYBRANYCH REAKCJI ENZYMATYCZNYCH

Proces kontrolowanej koagulacji mas lejnych pod wpływem reakcji enzymatycznych (Direct Coagulation Casting) jest od kilku lat tematem prac prowadzonych w Zespole Ceramiki Specjalnej Zakładu Technologii Nieorganicznej i Ceramiki Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Polega on na zateżaniu masy lejnej poprzez wewnętrzną powolną zmianę pH (będącą wynikiem rozkładu pewnych substancji pod wpływem enzymów) wokół każdej cząstki proszku ceramicznego, co jest przyczyną zmiany budowy podwójnej warstwy elektrycznej wokół tego proszku zawieszzonego w rozpuszczalniku.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem kompozytów ceramicznych na drodze kontrolowanej koagulacji ceramicznych mas lejnych z Al_2O_3 , $nZrO_2$ lub mieszaniny wodorotlenków cyrkonu, hafnu i itru. Praca polegała na otrzymaniu i zbadaniu właściwości kompozytów zawierających 95% obj. tlenku glinu i 5% obj. domieszki $nZrO_2$, wprowadzonej na dwa sposoby - jako proszek i jako „żel”, a następnie na porównaniu otrzymanych wyników.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań kształtek surowych otrzymanych z ceramicznych mas lejnych z tlenku glinu, z tlenku glinu z 5% dodatkiem nanoproszku tlenku cyrkonu oraz z tlenku glinu z dodatkiem „żelu” o całkowitym stężeniu fazy stałej 54,3% obj., a w tabelach 2-5 - kształtek spiekanych. Rysunki 1-4 przedstawiają kolejne powiększenia kształtki spiekanej otrzymanej metodą DCC z tlenku glinu i „żelu”.

Uzyskane wyniki badań wskazują na trafność wyboru mieszaniny wodorotlenków cyrkonu, hafnu i itru jako składników kompozytu Al_2O_3 - $nZrO_2$ w miejsce wcześniej stosowanego $nZrO_2$.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramiczne, tlenek glinu, nanoproszek ZrO_2 , ureaza, mocznik

CERAMIC COMPOSITES MOLDED WITH THE AID OF SELECTED ENZYMATIC REACTIONS

The direct coagulation casting by means of enzymatic reactions is the subject of research carried out in the Department of Specialty Ceramics of the Warsaw University of Technology Faculty of Chemistry Division of Inorganic Technology and Ceramics. This method consists in the concentration of the casting slip by internal, slow change of pH (resulting from the decomposition of certain substances by means of enzymes) round each particle of the ceramic powder. This is the reason for the change in the structure of the double electric layer round this powder suspended in a solvent.

In the work the results of studies on the obtaining of ceramic composites by direct coagulation casting of slips with Al_2O_3 , $nZrO_2$ or a mixture of zirconium, hafnium and yttrium hydroxides are presented. The work consisted in the obtaining and studying the properties of composites comprising 95 vol.% of aluminum oxide and 5 vol.% of the ZrO_2 additive, introduced by two methods - as a powder and as a „gel”, and the comparison of the results obtained.

Table 1 shows the results of studies of green samples obtained from ceramic casting slips with aluminum oxide, aluminum oxide with a 5% additive of zirconium oxide nano-powder, and with aluminum oxide with the addition of a gel of total solid phase concentration of 54.3 vol.%. Tables 2-5 show the results of studies of sintered samples. Figures 1-4 show consecutive magnifications of the sintered sample obtained by the DCC method from aluminum oxide and gel.

The obtained results of studies show the relevancy of selecting the mixture of zirconium, hafnium and yttrium hydroxides as components of the Al_2O_3 - $nZrO_2$ composite, instead of the earlier used $nZrO_2$.

Key words: ceramic composites, aluminum oxide, ZrO_2 nanopowder, urease, urea

WPROWADZENIE

Zastosowanie procesu kontrolowanej koagulacji ceramicznych mas lejnych w otrzymywaniu proszkowych i kompozytowych materiałów ceramicznych jest przedmiotem badań Zespołu Ceramiki Specjalnej w Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Od kilku lat badany jest wpływ dodatku do ceramicznych mas lejnych różnego typu układów enzymatycznych, flokulantów, spoiw, proszków, upłynniaczy oraz innych składników gęstw [1-3].

Badania wstępne prowadzone z użyciem dobrze poznanego układu - tlenek glinu z dodatkiem ureazy (enzymu) oraz mocznika (substratu podlegającego rozkładowi) dały wysoce zachęcające rezultaty, wielokrotnie publikowane i prezentowane tak w czasopismach, jak i na konferencjach krajowych oraz zagranicznych [4, 5]. Po zapoznaniu się z mechanizmem i specyfiką metody wykonano serię badań wstępnych nad otrzymywaniem materiałów kompozytowych.

¹ mgr inż., ² prof. dr hab. inż.

Istotą procesu kontrolowanej koagulacji - Direct Coagulation Casting - jest wykorzystanie prostych reakcji enzymatycznych polegających na rozkładzie odpowiednich substancji chemicznych bądź na syntezie nowych związków, jonów czy kompleksów chemicznych, mających decydujący wpływ na zmianę pH zawiesiny lub zmianę wartości siły jonowej, co powoduje zmianę budowy podwójnej warstwy elektrycznej istniejącej wokół każdej cząstki proszku ceramicznego. Efektem tego jest redukcja sił elektrostatycznego odpychania podwójnych warstw elektrycznych i wzrost sił przyciągania Van der Waalsa [6, 7].

Proces formowania kształtek przez kontrolowaną koagulację z mas lejnych prowadzony jest w środowisku wodnym, wymaga małych ilości dodatków substancji organicznych, nieprzekraczających 1% wag. w stosunku do fazy stałej, mamy więc do czynienia z bardzo dużą oszczędnością surowców, zmniejszeniem emisji toksycznych gazów w trakcie wypalania oraz większą jednorodnością uzyskiwanych materiałów.

Wysoka jednorodność kształtek ceramicznych uzyskiwanych na drodze kontrolowanej koagulacji enzymatycznej tak w stanie surowym, jak i po wypaleniu ma zasadniczy wpływ na ich zastosowanie. Proces ten może być także z powodzeniem stosowany do otrzymywania wyrobów o bardzo skomplikowanym kształcie, gdyż w trakcie odlewania masa ceramiczna ma dość niską lepkość, a jej koagulacja zachodzi w formie po zakończeniu tego procesu, zgodnie z zadanym „trybem” koagulacji. Ze względu na to, że metoda ta pozwala na zastosowanie mas o dość wysokim stężeniu fazy stałej, a proces formowania zależy tu nie od szybkości odprowadzania rozpuszczalnika z zawiesiny, ale od szybkości reakcji enzymatycznej powodującej koagulację masy, dlatego formy odlewnicze nie muszą być wykonywane z gipsu, ale z takich materiałów, jak: metal, guma, krzem czy materiały termoplastyczne.

Proces ten nie wymaga również ani zastosowania wysokich ciśnień w trakcie formowania wyrobu, ani podwyższania temperatury, gdyż optymalna aktywność enzymów (białek) osiągana jest często w temperaturze 25°C.

Proces kontrolowanej koagulacji przeprowadzany jest w następujący sposób: do wody zawierającej dodatki upłynniaczy i enzym (lub substrat) dodawany jest porcjami proszek ceramiczny, po czym następuje proces mieszania. Otrzymana zawiesina ma wysoką zawartość fazy stałej, niską lepkość i wysoką stabilność (wykazuje małą sedymentację w czasie). Następnie po dodaniu substratu (lub enzymu) zawiesina poddawana jest krótkiemu, intensywnemu mieszanemu w celu dokładnego rozprowadzenia dodatku w masie. Czas ten odpowiada tzw. czasowi jałowemu aktywności enzymu, podczas którego może nastąpić chwilowy wzrost, a następnie spadek lepkości masy. Następnie masa poddawana jest odgazowaniu, filtracji i odlewaniu. Ceramiczna masa lejna koagu-

luje w formie w czasie od 5 minut do 2 godzin od momentu dodania do niej ostatniego składnika (enzymu bądź substratu w zależności od sposobu prowadzenia procesu). Po 12 do 36 godzin następuje wyjęcie surowej kształtki z formy, suszenie i spiekanie w temperaturze zależnej od rodzaju zastosowanego proszku.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W przedstawionych badaniach wykorzystywano następujące proszki ceramiczne: tlenek glinu (A16SG firmy ALCOA o średniej wielkości ziarna 0,5 μm i powierzchni właściwej mierzonej metodą BET 8,28 m^2/g i gęstości 3,968 g/cm^3), nanoproszek tlenku cyrkonu (I. E. „CEREL” Boguchwała, gdzie ZrO_2 z domieszką HfO_2 stanowią 97% mol, a pozostałe 3% mol stanowi Y_2O_3 , średnia wielkość ziarna wynosi około 15 nm, powierzchnia właściwa mierzona metodą BET 60 m^2/g , a gęstość $5,76 \pm 0,03 \text{ g}/\text{cm}^3$) oraz „żel” - mieszaninę wodorotlenków cyrkonu, itru i hafnu - jako nośnik potencjalnego nanoproszku tlenku cyrkonu. Jako układ enzymatyczny zastosowano parę związków chemicznych - ureazę (29 U/mg firmy Fluka Bio-Chemica) i mocznik (firmy Sigma o czystości minimum 99,5%), jako upłynniacze-kwas cytrynowy (POCh Gliwice) i cytrynian diamonu (POCh Gliwice) oraz jako rozpuszczalnik - wodę redestylowaną.

Celem badań było określenie wpływu dodatku 5% obj. nanoproszku tlenku cyrkonu lub „żelu” do ceramicznej masy lejnej z tlenku glinu o stężeniu 54,3% obj. na parametry kształtek przed i po procesie spiekania. Odlane i wysuszone kształtki wypalono w 1550°C/1 h przy szybkości wzrostu temperatury 3°C/min w piecu typu HTC 18/8 firmy Carbolite.

Otrzymane kształtki surowe poddano badaniom pomiaru gęstości, skurczliwości liniowej w trakcie procesu suszenia oraz wytrzymałości na rozrywanie.

Kształtki spiekane zostały przebadane pod kątem gęstości, nasiąkliwości, porowatości otwartej, wytrzymałości na zginanie, jednorodności (metodą ultradźwiękową), wytrzymałości na kruche pękanie (K_{Ic}), wyznaczono ich moduł Weibulla oraz poddano obserwacjom z pomocą mikroskopu skaningowego.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań kształtek surowych otrzymanych z ceramicznych mas lejnych z tlenku glinu, z tlenku glinu z 5% obj. dodatkiem nanoproszku tlenku cyrkonu oraz z tlenku glinu z dodatkiem „żelu” o całkowitym stężeniu fazy stałej 54,3% objętościowych.

Wyniki badań kształtek w stanie surowym wykazują, iż wprowadzenie dodatku ma zdecydowany wpływ na

wytrzymałość na rozrywanie tych kształtek (Test Brazijski [10]). Dodatek nanoproszku tlenku cyrkonu wyraźnie obniża wytrzymałość kształtek, natomiast pod wpływem dodatku „żelu” wytrzymałość kształtek na rozrywanie wzrasta prawie o 20%. Powodem zaistniałych różnic jest duża zmiana morfologii kształtek spiekanych z dodatkami i bez. W kształtkach dotowanych nanoproszkiem tlenku cyrkonu zaobserwowano liczne i dość duże aglomeraty tegoż proszku w matrycy z tlenku glinu, które były oczywiście obecne również przed procesem spiekania. Tak więc założenie, że małe ziarna ZrO_2 ulegną całkowitej deaglomeracji i znajdują się w porach między ziarnami tlenku glinu bądź tworzą otoczkę wokół tych ziarn okazało się błędne i w konsekwencji ujemnie wpłynęło na wytrzymałość na rozrywanie kształtek surowych. Jednakże fakt, że dodatek ten wyniósł zaledwie 5% obj. oraz że część aglomeratów została na tyle rozbita, by osiągnąć rozmiar porównywalny z wielkością ziarna Al_2O_3 spowodował, że spadek tej wytrzymałości nie przekracza 20%.

TABELA 1. Wyniki badań kształtek surowych
TABLE 1. Results of studies of green samples

| Dodatek 5% obj. | Gęstość względna % | Skurczliwość liniowa w procesie suszenia % | Wytrzymałość na rozrywanie MPa |
|-----------------|--------------------|--|--------------------------------|
| – | 63,5 | 18,3 | 0,80±0,09 |
| nZrO | 65,1 | 14,4 | 0,65±0,08 |
| „żel” | 60,3 | 14,1 | 0,98±0,11 |

Natomiast dotowanie masy z tlenku glinu mieszaniną wodorotlenków cyrkonu, hafnu i itru (jako produktu wstępnego do otrzymania na drodze prażenia n-ZrO₂) spowodowało wzrost wytrzymałości na rozrywanie tych kształtek w stanie surowym.

Obserwacje przy użyciu mikroskopu skaningowego (typ Leo 1530) kształtek już spieczonych dały obraz matrycy z Al_2O_3 , w której dość jednorodnie są rozmieszczone nieporowate regularne struktury ziaren tlenku glinu gęsto otoczonych nanoproszkiem tlenku cyrkonu. Wynika z tego, że w warunkach spiekania kształtek zgodnie z założeniem następuje synteza tlenku cyrkonu o wymiarach ziarna zdecydowanie mniejszych od Al_2O_3 i niepodlegających aglomeracji. Wniosek ten można więc odnieść do kształtek surowych, w których nastąpiła maksymalna homogenizacja mas lejszej, z której skoagulowała jednorodna kształtka surowa.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań kształtek spiekanych.

TABELA 2. Wyniki badań kształtek spiekanych w 1550°C/1 h
TABLE 2. Results of studies of sintered samples

| Dodatek 5% obj. | Gęstość względna % | Wytrzymałość na zginanie MPa | Moduł Weibulla |
|-----------------|--------------------|------------------------------|----------------|
| – | 96,3 | 509±53 | 12 |
| nZrO | 93,9 | 476±60 | 14 |
| „żel” | 90,8 | 403±25 | 40 |

| | | | |
|-------|------|--------|----|
| – | 96,3 | 509±53 | 12 |
| nZrO | 93,9 | 476±60 | 14 |
| „żel” | 90,8 | 403±25 | 40 |

W przypadku kształtek spiekanych, jak i surowych można zaobserwować spadek gęstość wraz dodatkiem proszku n-ZrO. Łatwy również jest do zaobserwowania spadek wytrzymałości na zginanie kształtek dotowanych w porównaniu z kształtkami z czystego tlenku glinu. Jednak, zwracając uwagę na wartość modułu Weibulla, charakteryzującego jednorodność materiału ceramicznego (wzrost modułu wskazuje na wzrost jednorodności kształtek i powtarzalności otrzymanych wyników), znowu można wysunąć wniosek, że zdecydowanie lepszym dodatkiem do masy z tlenku glinu jest tzw. „żel”.

W tabeli 3 zostały przedstawione wyniki badań odporności kształtek na tzw. kruche pękanie. W pierwszym etapie badań została zmierzona twardość Vickersa, a w drugim wyznaczony współczynnik K_{Ic} .

TABELA 3. K_{Ic} kształtek spiekanych w 1550°C/1 h
TABLE 3. K_{Ic} of sintered samples

| Dodatek 5% obj. | Wartość średnia K_{Ic} MPa \sqrt{m} |
|-------------------|---|
| – | 7,36±0,53 |
| nZrO ₂ | 5,47±0,57 |
| „żel” | 6,32±0,60 |

Porównując otrzymane wyniki oporności kształtek spiekanych na kruche pękanie (K_{Ic}) z wartościami literaturowymi dla kształtek z czystego tlenku glinu $K_{Ic} = 3,4\div 4,6$ oraz z dodatkiem 20% stabilizowanego tlenku cyrkonu $K_{Ic} = 4,5\div 8,5$ [8] można sądzić, iż wyznaczone wartości są odpowiadające oczekiwanym.

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań dylatometrycznych (dylatometr firmy Bahr Geratebau GmbH, typ 802) kształtek ceramicznych z Al_2O_3 i dotowanych 5% obj. nanoproszku tlenku cyrkonu i „żelu”.

TABELA 4. Wyniki badań dylatometrycznych
TABLE 4. Results of dilatometric studies

| Dodatek 5% obj. | Początek procesu spiekania kształtki °C | Skurczliwość liniowa kształtki w temperaturze 1300°C % |
|-------------------|---|--|
| – | 1095 | 10,90 |
| nZrO ₂ | 1104 | 7,10 |
| „żel” | 1229 | 4,40 |

Analiza wyników dylatometrycznych wskazuje na wzrost temperatury początku procesu spiekania tak po dodaniu nanoproszku tlenku cyrkonu i jeszcze wyższy wzrost tej temperatury po dodaniu mieszaniny wodorotlenków cyrkonu, hafnu i itru. Najprawdopodobniej zaistniały fakt można tłumaczyć wprowadzeniem do matrycy z tlenku glinu 5% domieszki tlenku cyrkonu, opóźniającej proces spiekania kształtek.

Badania jednorodności kształtek spiekanych prowadzone były metodą ultradźwiękową z użyciem fali podłużnej - mierzonej przetwornikami o częstotliwości $f = 12$ MHz (UZP-1) oraz przy użyciu fali poprzecznej - mierzonej przetwornikami o częstotliwości $f = 4$ MHz (UZP-1). Badania te posłużyły do oceny anizotropii prędkości fali rozchodzącej się w badanej kształtce spieczonej, a także do obliczenia niejednorodności badanych kształtek.

Z wyników badań prowadzonych z użyciem fal podłużnych i poprzecznych został obliczony współczynnik Poissona μ , a następnie moduł Younga E [GPa] badanych kształtek, natomiast z wyników badań przy użyciu fal poprzecznych wyznaczono moduł sztywności G [GPa]. W obliczeniach korzystano ze wzorów:

$$E = v_L^2 \cdot \rho \cdot (1 + \mu)(1 - 2\mu)(1 - \mu) \quad (1)$$

$$G = v_T^2 \cdot \rho \quad (2)$$

$$\mu = (v_L^2 - 2v_T^2) / 2(v_L^2 - v_T^2) \quad (3)$$

gdzie:

E - moduł Younga, GPa,

G - moduł sztywności, GPa,

μ - współczynnik Poissona,

ρ - gęstość pozorna próbek, kg/m^3 ,

v_L - prędkość fal podłużnych, m/s,

v_T - prędkość fal poprzecznych, m/s.

Zestawienie stałych materiałowych - współczynnika Poissona, modułu Younga oraz modułu sztywności - kształtek spiekanych badanych metodą ultradźwiękową przedstawia tabela 5.

TABELA 5. Stałe materiałowe kształtek spiekanych otrzymanych metodą DCC

TABLE 5. Material constants of sintered samples obtained by the DCC method

| Dodatek 5% obj. | Współczynnik Poissona μ | Moduł Younga E GPa | Moduł sztywności G GPa |
|-------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------------|
| – | 0,216±0,011 | 378,23±9,27 | 155,48±2,66 |
| nZrO ₂ | 0,221±0,036 | 302,55±23,83 | 123,85±8,66 |
| „żel” | 0,207±0,021 | 313,39±18,43 | 129,82±2,42 |

Porównując dane z tabeli 5 z danymi literaturowymi [9], w których:

– dla tlenku glinu: $E = 326$ GPa, $G = 128$ GPa;

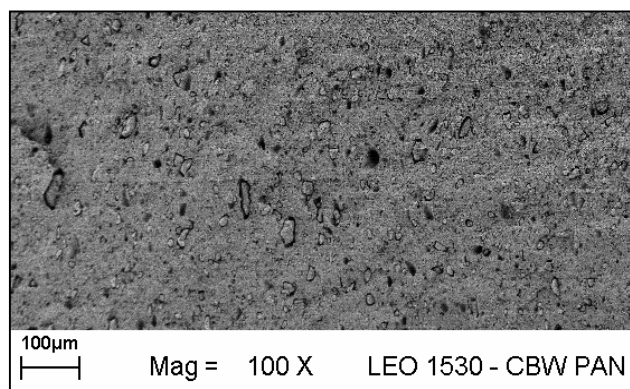
– dla stabilizowanego tlenku cyrkonu: $E = 103$ GPa, $G = 42,4$ GPa;

– a dla kompozytu Al₂O₃+10%ZrO₂: $E = 205$ GPa, $G = 84$ GPa

można zaobserwować znaczny wzrost parametrów kształtek w stosunku tak do jednorodnych materiałów, jak i w stosunku do przytoczonego kompozytu tlenku glinu i cyrkonu.

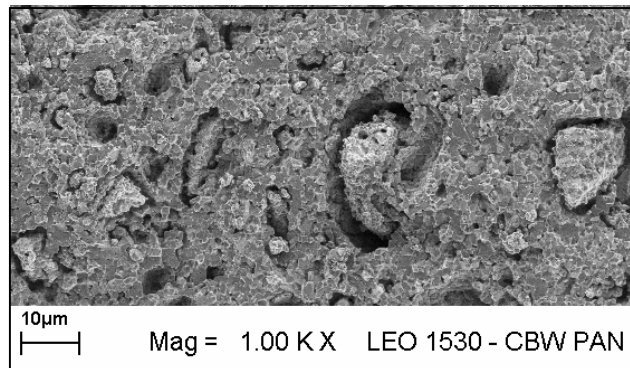
Metodą ultradźwiękową można również ocenić jednorodność otrzymanych kształtek tak w stanie surowym, jak i po spiekaniu. Otrzymane wyniki badań kształtek ujawniły, że próbki te wykazują niską (poniżej 10%) anizotropię (kształtki surowe) bądź jej nie wykazują wcale (kształtki spiekane).

Na rysunkach 1-4 przedstawiono wyniki obserwacji kształtek spiekanych prowadzonych z użyciem mikroskopu skaningowego.



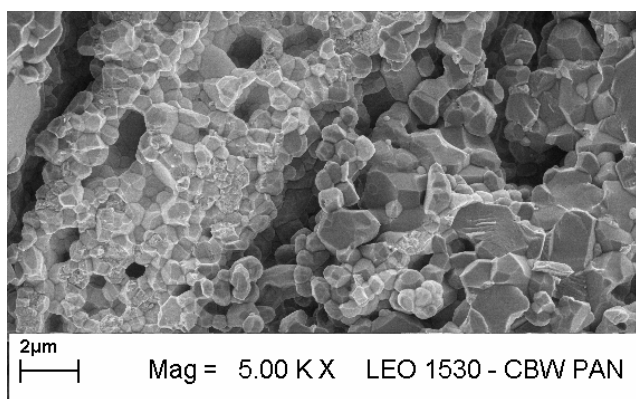
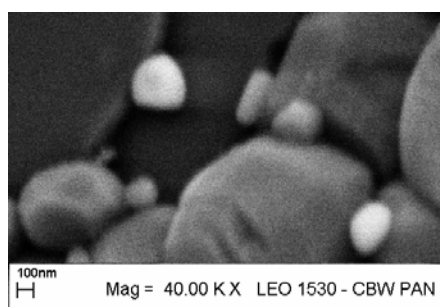
Rys. 1. Obraz kształtki spieczonej z dodatkiem „żelu”. Widoczne liczne aglomeraty kompozytu Al₂O₃-nZrO₂ regularnie rozproszone w macierzy Al₂O₃

Fig. 1. Image of the sample sintered with the „gel” additive. Numerous agglomerates of the Al₂O₃-nZrO₂ composite evenly distributed in the Al₂O₃ matrix are visible



Rys. 2. Obraz kształtki spieczonej z dodatkiem „żelu”. Widoczne liczne aglomeraty kompozytu Al₂O₃-nZrO₂ regularnie rozproszone w macierzy Al₂O₃

Fig. 2. Image of the sample sintered with the „gel” additive. Numerous agglomerates of the Al₂O₃-nZrO₂ composite evenly distributed in the Al₂O₃ matrix are visible

Rys. 3. Obraz aglomeratu kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ Fig. 3. Image of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ composite agglomerateRys. 4. Obraz aglomeratu kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ Fig. 4. Image of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ composite agglomerate

Obrazy kształtek spiekanych uzyskanych w wyniku procesu DCC, będących kompozytami $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ otrzymane przy użyciu mikroskopu skaningowego potwierdziły przypuszczenia, że na drodze kontrolowanej koagulacji z wykorzystaniem tlenku glinu i wodorotlenku cyrkonu domieszkowanego wodorotlenkami hafnu i itru w miejsce wcześniej stosowanego nanoproszku tlenku cyrkonu możliwe jest otrzymanie kompozytu o wyższych parametrach technologicznych (takich jak K_{Ic} , E , G , moduł Weibulla) niż otrzymywany z nZrO_2 . Metoda ta jest o tyle interesująca, że można dzięki niej pominąć najtrudniejszy etap otrzymywania kompozytów z udziałem nanoproszków, a mianowicie etap deaglomeracji ziarn.

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono wyniki badań kompozytowych kształtek surowych i spiekanych otrzymanych na drodze kontrolowanej koagulacji enzymatycznej z tlenku glinu dotowanych nanoproszkiem stabilizowanego tlenku cyrkonu oraz tzw. „żelem”.

Wyniki te wskazują na celowość użycia jako dodatku do mas z Al_2O_3 mieszaniny wodorotlenków cyrkonu, hafnu i itru - tzw. nośnika potencjalnego n-ZrO_2 jako alterna-

tywy dla nanoproszku tlenku cyrkonu - materiału wysoce zaglomeryzowanego i stwarzającego wiele problemów technologicznych w procesie produkcji kompozytów ceramicznych.

Praca finansowana z grantu KBN nr 4T08E05722.

LITERATURA

- [1] Tomaszewska-Grzęda A., Szafran M., Kompozyty ceramiczne typu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ otrzymywane metodą Direct Coagulation Casting, *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 8, 428-433.
- [2] Szafran M., Jach K., Tomaszewska-Grzęda A., Rokicki G., Wykorzystanie niektórych reakcji enzymatycznych w procesie formowania Al_2O_3 , *Mater. VIII Krajowego Seminarium im. prof. S. Bredsznajdera z udziałem gości zagranicznych*, Płock, 19-20 września 2002, 29-36.
- [3] Tomaszewska-Grzęda A., Szafran M., Pogorzelec K., Ceramiczne masy lejne z Al_2O_3 otrzymywane z udziałem enzymów, *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny* 2001, 66/2, 890-899.
- [4] Tomaszewska-Grzęda A., Szafran M., Pogorzelec K., Application of enzymes in processing of alumina powders, *International Conference Advance Ceramics for Third Millennium*, Kiev, 5-9 November 2001.
- [5] Szafran M., Jach K., Tomaszewska-Grzęda A., Rokicki G., Flocculation of the ceramic suspension applying polymers and enzymes, *10th International Ceramics Congress & Forum on New Materials*, Florence, July 14-18, 2002 (oral presentation).
- [6] Graule T.J., Baader F.H., Gauckler L.J., Shaping of ceramic green compacts direct from suspensions by enzyme catalyzed reactions, *cfi/Ber. DKG* 1994, 71(6), 317-323.
- [7] Graule T.J., Baader F.H., Gauckler L.J., *Ceramic: charting the future*, (w:) ed. P. Vincenzini, Techna Srl., 1995, 1609-1616.
- [8] Pampuch R., *Materiały ceramiczne*, PWN, Warszawa 1988.
- [9] Białoskórski J., Piekarczyk J., Właściwości sprężyste, twardość i energia pęknięcia materiałów ceramicznych, *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny* 1997, 16, 54, 287-291.
- [10] Lipiec W., Szafran M., Kompozyty ceramika-polimer na podstawie porowatego tlenku glinu, *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny* 2003, 80, 403-408.

Recenzent
Isabella Hyla