

Mgr inż. Dariusz GARBIEC, inż. Filip HEYDUK, mgr inż. Tomasz WIŚNIEWSKI  
Instytut Obróbki Plastycznej, Poznań  
e-mail: [dariusz.garbiec@inop.poznan.pl](mailto:dariusz.garbiec@inop.poznan.pl)

# Wpływ temperatury spiekania na gęstość, mikrostrukturę i właściwości wytrzymałościowe stopu Ti6Al4V wytwarzanego metodą iskrowego spiekania plazmowego (SPS)

## *The influence of sintering temperature on the density, microstructure and strength properties of the Ti6Al4V alloy produced using the spark plasma sintering method (SPS)*

### Streszczenie

W artykule omówiono metodę iskrowego spiekania plazmowego. Przedstawiono schemat urządzenia oraz wyjaśniono mechanizm spiekania impulsami prądu stałego. Opracowano proces spiekania proszku stopu Ti6Al4V. Przedstawiono wyniki pomiarów gęstości, mikrostrukturę spieków i wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie w zależności od temperatury spiekania. Wykazano, że wraz ze wzrostem temperatury spiekania wzrasta gęstość oraz wytrzymałość na rozciąganie.

### Abstract

*The spark plasma sintering method is discussed in the article. A diagram of the device is presented, and the mechanisms of sintering using direct current impulses is explained. The sintering process for Ti6Al4V alloy powder has been developed. The results of density measurements, sinter microstructure, and the results of tensile strength tests as a dependency on sintering temperature are presented. It was shown, that as sintering temperature increases, density and tensile strength also increase.*

**Słowa kluczowe:** iskrowe spiekanie plazmowe, ciepło Joule'a, stop Ti6Al4V

**Keywords:** spark plasma sintering, Joule heat, Ti6Al4V alloy

## 1. WSTĘP

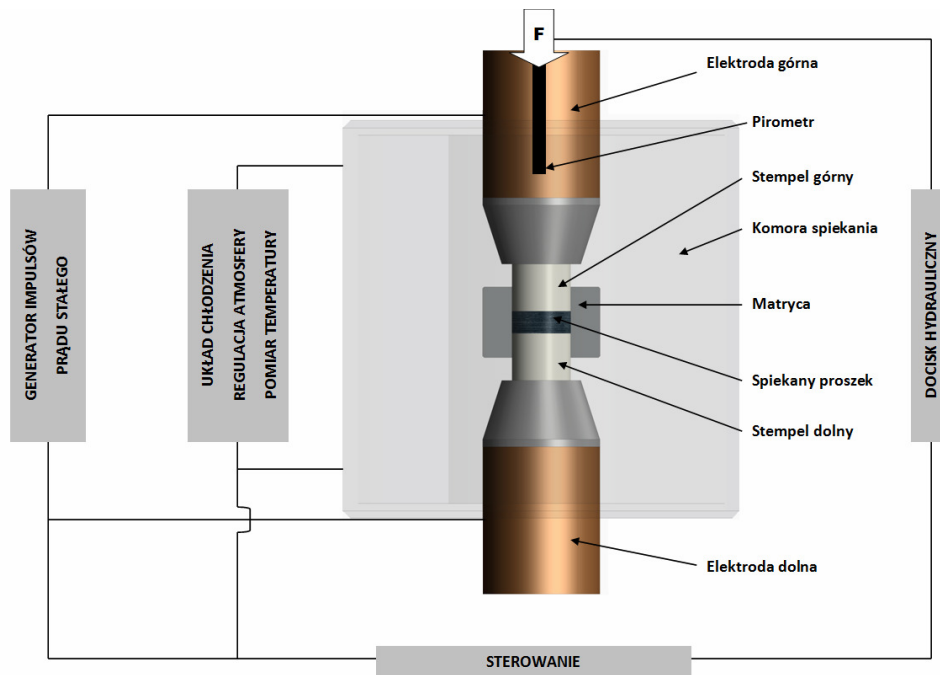
Metoda iskrowego spiekania plazmowego (ang. *Spark Plasma Sintering*) jest dobrze znaną metodą wytwarzania proszkowych stopów Ti. W procesie iskrowego spiekania plazmowego przez grafitowe stemple na które działa ciśnienie prasowania i matrycę oraz konsolidowany w niej proszek przepływają impulsy prądu stałego (rys. 1). W wyniku przepływu impulsów prądu stałego wydzielane jest ciepło Joule'a, które realizuje samonagrzewanie konsolidowanego proszku. [1-9].

## 1. INTRODUCTION

*Spark plasma sintering is well known method of making Ti alloy powder materials. In the spark plasma sintering process, impulses of direct current flow through graphite tool upon which pressing pressure is acting on, the die, and through the powder being consolidated in it (fig. 1). As a result of the flow of direct current impulses, Joule's heat is emitted, and the consolidated powder is self-heated [1-9].*

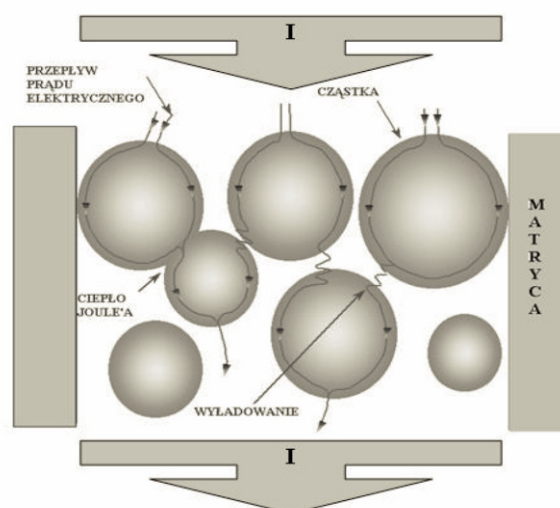
Prąd impulsowy może płynąć przez konsolidowany proszek w wyniku wyładowań łukowych w porach pomiędzy zagęszczanymi cząstkami proszku lub tunelowania przez warstwę tlenków pokrywających powierzchnię proszku w miejscu ich kontaktu lub jej przebicia elektrycznego (rys. 2). [1-9]

*Impulse current can flow through the consolidated powder as a result of arc discharges between the compacted powder particles or tunneling through the layer of oxides covering the surface at the interparticle contacts, as shown on fig. 2 [1-9].*



Rys. 1. Schemat urządzenia do iskrowego spiekania plazmowego

*Fig. 1. Scheme of the device for spark plasma sintering*



Rys. 2. Zjawiska zachodzące w procesie spiekania impulsami prądu stałego [3]

*Fig. 2. Phenomena taking place during the process of sintering with direct current impulses [3]*

Wyładowania łukowe w porach powodują powierzchniowe parowanie materiału i przejście pary w stan plazmy. Podczas parowania z powierzchni proszku usuwane są tlenki i zaadsorbowane gazy. Transport masy przebiega podobnie jak w konwencjonalnych procesach spiekania na drodze parowania i kondensacji dyfuzji objętościowej, powierzchniowej i po granicach ziaren. Intensywność tych zjawisk jest jednak znacznie większa niż w przypadku spiekania tradycyjnymi metodami. Impulsowy charakter dostarczania energii wpływa na obniżenie energii aktywacji procesów dyfuzyjnych, dzięki czemu skróceniu ulega czas spiekania, zabezpieczając jednocześnie ziarna przed nadmiernym rozrostem. [1-9].

Problemem nadal pozostaje wytwarzanie porowatych stopów Ti odznaczających się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Stąd też wymagane jest ciągłe poszukiwanie i optymalizowanie parametrów technologicznych procesu iskrowego spiekania plazmowego. Stąd też celem przeprowadzanych badań jest określenie wpływu temperatury spiekania na gęstość, mikrostrukturę i właściwości wytrzymałościowe stopu Ti6Al4V wytwarzanego metodą iskrowego spiekania plazmowego na urządzeniu HP D 25 znajdującym się w Pracowni Kształtowania Proszków Spiekanych w Instytucie Obróbki Plastycznej w Poznaniu. Autorzy w realizowanych badaniach dążyli do wytworzenia biozgodnego materiału porowatego, który miałby zastosowanie jako materiał na implanty kostne. Porowata struktura ma zapewnić przerastanie tkanką kostną implantu (lepszą osteointegrację) i jednocześnie charakteryzować się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Do wytworzenia porowatego spieku został użyty gruboziarnisty proszek, a proces spiekania przeprowadzono przy niskich wartościach ciśnienia prasowania.

## 2. MATERIAŁ WYJŚCIOWY I METODYKA BADAŃ

Materiałem wyjściowym przeznaczonym do badań był sferoidalny proszek stopu Ti6Al4V mający zastosowanie w medycynie o wielkości cząstek w zakresie od 150 do 250  $\mu\text{m}$ , którego morfologię SEM z wykorzy-

*Arc discharges at the interparticle contacts cause evaporation of the material and transition of the resultant steam to the state of plasma. During evaporation, oxides and adsorbed gases are removed from the surface of the powder. Mass transport takes place similarly as in conventional sintering processes by way of evaporation and condensation, body, surface, and grain boundary diffusion. The intensiveness of these phenomena is significantly greater than in the case of sintering by means of conventional methods. The impulsive nature of the supply of energy influences the reduction of the activation energy of diffusion processes, thanks to which sintering time is shortened, protecting grains against excessive grain growth [1-9].*

*However, there is still a problem to obtain porous Ti alloys with sufficient good mechanical properties, and search and optimisation of SPS technology parameters are needed to achieve this goal. Therefore, tests were conducted for the purpose of determining the influence of sintering temperature on the density, microstructure and strength properties of the Ti6Al4V alloy produced using the spark plasma sintering method on the HP D 25 device at the Powder Sintering Laboratory of Metal Forming Institute in Poznań. In realized studies, the authors strove to produce a biocompatible porous material that would find applications as a material for bone implants. The porous structure is to ensure overgrowth of bone tissue through the implant (better osteointegration), and at the same time, to ensure good mechanical properties. A coarse-grained powder was used to produce the porous sinter, and the sintering process was conducted at low pressure values.*

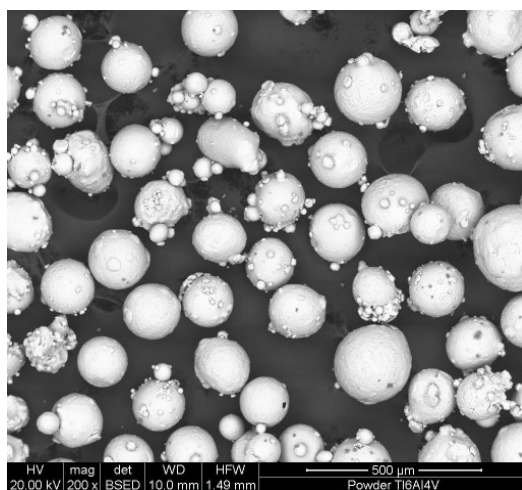
## 2. MATERIAL AND TEST METHODOLOGY

*The material for tests was a spherical Ti6Al4V alloy powder of chemical composition given in table 1, for medical applications, with a particle size in the range from 150 to 250  $\mu\text{m}$ . SEM morphology of the powder is shown on fig. 3.*

staniem skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Inspekt S przedstawiono na rys. 3, a skład chemiczny podano w tablicy 1.

Komora zasypowa w zespole narzędzi grafitowych o średnicy 40 mm została wypełniona proszkiem stopu Ti6Al4V. Pomiedzy proszkiem a matrycą i stemplami z powodów technologicznych umieszczono folię grafitową Papyex N998, co przedstawiono na rys. 4. Tak przygotowane narzędzia zostały umieszczone w komorze spiekania urządzenia HP D 25.

*The charge chamber in the unit of graphite tools with a diameter of 40 mm, was filled with Ti6Al4V alloy powder. For technological reasons, a Papyex N998 graphite foil was placed between the powder, die, and stamps, as presented on fig. 4. The thus-prepared tools were placed in the sintering chamber of the HP D 25 device.*



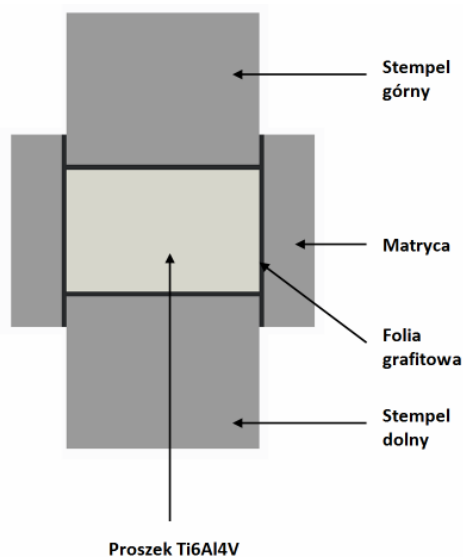
Rys. 3. Morfologia SEM proszku stopu Ti6Al4V

Fig. 3. SEM morphology of the Ti6Al4V powder alloy

Tablica 1. Skład chemiczny proszku Ti6Al4V

Table 1. Chemical composition of the Ti6Al4V powder

Ti [%]	N [%]	Fe [%]	Al [%]	O [%]	H [%]	Cl [%]	V [%]
89,797	0,014	0,044	6,210	0,091	0,001	0,033	3,810



Rys. 4. Schemat zespołu narzędzi grafitowych przygotowanych do przeprowadzenia procesu spiekania

Fig. 4. Scheme of the unit of graphite tools prepared for the sintering process

Proces spiekania impulsami prądu stałego został przeprowadzony w temperaturze: 800, 900, 1000, 1100 i 1200 °C w próżni. Zastosowano stałą prędkość nagrzewania 100 °C/min i stałe ciśnienie prasowania 5 MPa. Czas spiekania w temperaturze docelowej wynosił 5 minut. Czas trwania przerwy pomiędzy impulsami wynosił 20% czasu trwania impulsu. W wyniku przeprowadzenia procesu spiekania otrzymano spieki o wymiarach Ø40 x 10 mm.

Pomiary gęstości przeprowadzone zostały zgodnie z normą PN-EN ISO 2738:2001 według zależności 1.

$$\rho = \frac{m_1 \cdot g_w}{m_3 - m_4} \quad (1)$$

gdzie:

$m_1$  – masa próbki suchej,

$m_3$  – masa próbki ważona nad wodą po namaczaniu,

$m_4$  – masa próbki ważona w wodzie po namaczaniu,

$g_w$  – gęstość wody zależna od temperatury otoczenia.

Obserwacje mikrostruktury badanych materiałów przeprowadzono na zglądach trawionych w roztworze HF + H<sub>2</sub>O, równoległych do kierunku prasowania z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Eclipse L150.

Badania wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  przeprowadzono z wykorzystaniem stolika tensometrycznego Microtest MT5000H z prędkością ruchu trawersy 0,5 mm/min.

### 3. WYNIKI BADAŃ

#### Gęstość

Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 5. Na ich podstawie zauważyć można liniową zależność gęstości spieku od temperatury spiekania w badanym przedziale temperatur, co oznacza iż istnieje możliwość jej przewidywania przy innych wartościach temperatury.

*The process of sintering with direct current impulses was conducted at temperatures of 800, 900, 1000, 1100 and 1200°C under a vacuum. A constant heating rate of 100 °C/min and a constant pressure of 5 MPa were provided. The sintering time at the target temperature was equal to 5 minutes. The duration of breaks between impulses constituted 20% of the impulse duration.*

*As a result of the sintering process, sinters with the dimensions of Ø40 x 10 mm were obtained.*

*Density measurements were conducted in accordance with the PN-EN ISO 2738:2001 standard according to dependency 1.*

$$\rho = \frac{m_1 \cdot g_w}{m_3 - m_4} \quad (1)$$

where:

$m_1$  – dry sample mass,

$m_3$  – mass of sample weighed above water after soaking,

$m_4$  – mass of sample weighed in water after soaking,

$g_w$  – water density, dependent on ambient temperature.

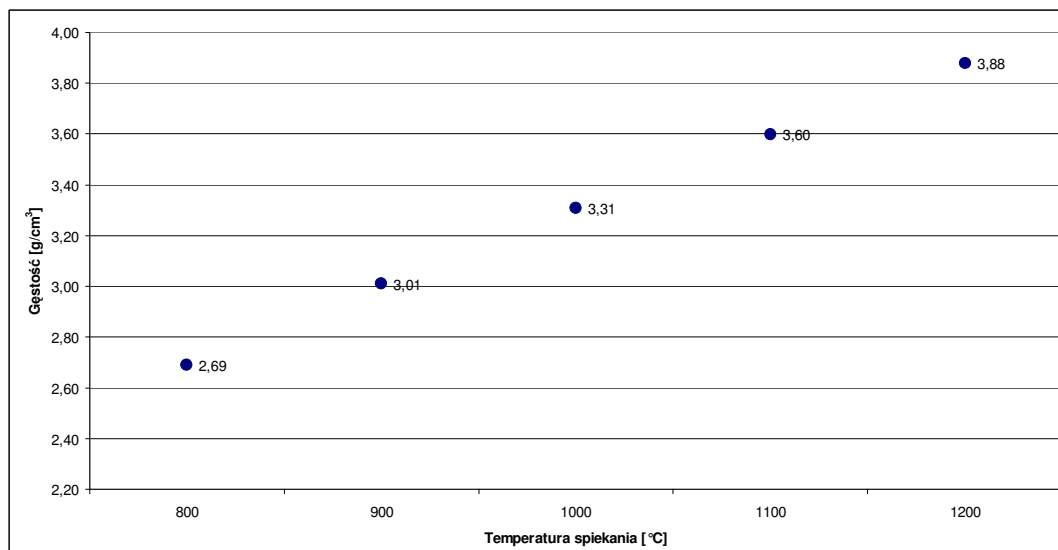
*Microstructure observations of the studied materials were conducted on metallographic specimens etched in an HF + H<sub>2</sub>O solution, parallel to the pressing direction with the use of the Eclipse L150 optical microscope.*

*Tensile strength  $R_m$  tests were conducted using the Microtest MT5000H extensometric table, with a traverse movement rate of 0.5 mm/min.*

### 3. TEST RESULTS

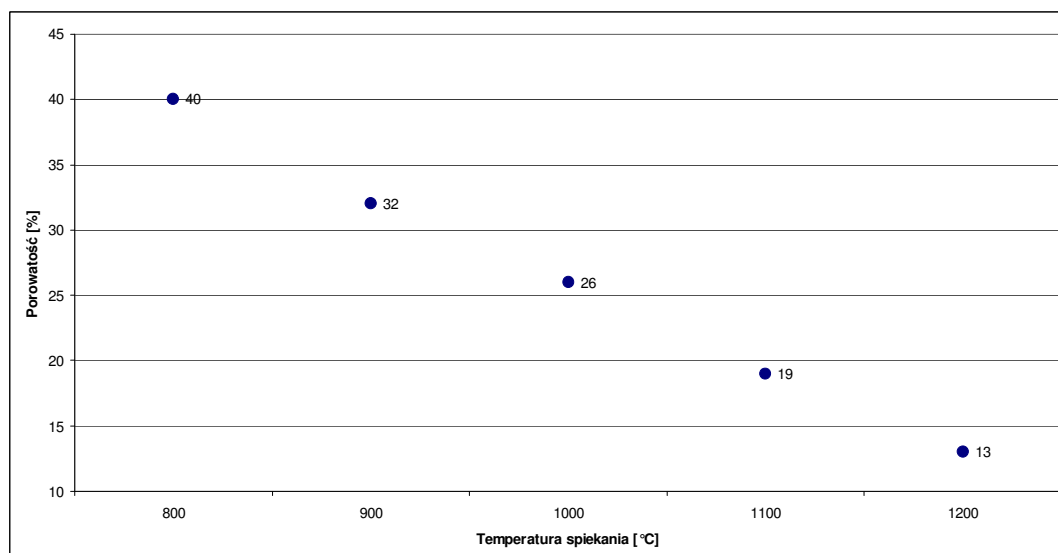
#### Density

*Measurement results are presented on fig. 5. The results reveal about near linear density dependence on sintering temperature in the studied temperature interval, that means about opportunity to predict the density of sintering compact.*



Rys. 5. Zmiana gęstości w funkcji temperatury spiekania stopu Ti6Al4V

Fig. 5. Change in density as a function of the sintering temperature of the Ti6Al4V alloy



Rys. 6. Zmiana porowatości w funkcji temperatury spiekania stopu Ti6Al4V

Fig. 6. Change of the sinter porosity as a function of the sintering temperature of the Ti6Al4V alloy

Na podstawie uzyskanych wyników (rys. 5) obliczono porowatość wytworzonych spieków i przedstawiono na rys. 6.

Z analizy otrzymanych wyników zauważyć można znaczne różnice w gęstości spieków. Zaobserwowano, iż gęstość spieków wytworzonych w temperaturach poniżej 1000 °C, jest mniejsza o około 1 g/cm<sup>3</sup> niż spieków wytworzonych w temperaturze 1000 °C i wyższej. Spiek wytworzony w temperaturze 1200 °C charakteryzuje się gęstością 3,88 g/cm<sup>3</sup> co stanowi 87% gęstości teoretycznej, wyznaczonej na podstawie składu chemicznego proszku (tabela 1), która wynosi 4,45 g/cm<sup>3</sup>.

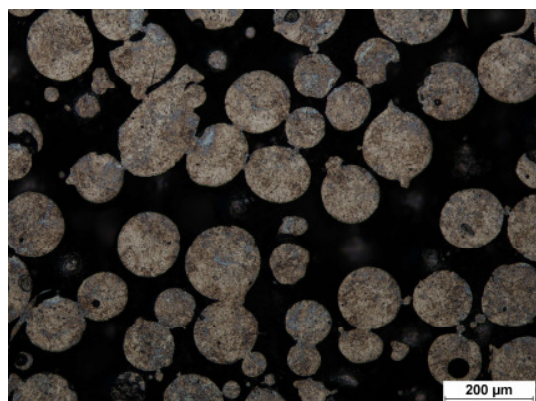
Based on the obtained results (fig. 5), the porosity of produced sinters was calculated and presented on fig. 6.

From analysis of the obtained results, significant differences in the densities of sinters can be observed. It was observed that the density of sinters produced at a temperature below 1000 °C is less by about 1 g/cm<sup>3</sup> than in the case of sinters produced at the temperature of 1000 °C and higher. A sinter produced at the temperature of 1200 °C is characterized by a density of 3.88 g/cm<sup>3</sup>, which constitutes 87% of its theoretical value, determined on the basis of the chemical composition of the powder (table 1) at 4.45 g/cm<sup>3</sup>.

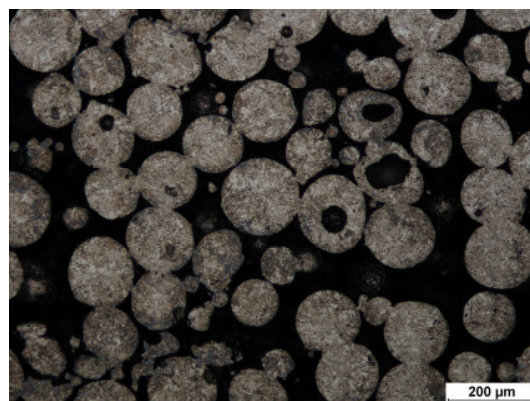
Spieki charakteryzujące się porowatością na poziomie 13% wykazują znaczną porowatość otwartą, dzięki czemu posiadają dużą zdolność do impregnacji. Jednakże w dalszym ciągu należałoby prowadzić badania nad wpływem zagęszczania na kształt, wielkość i ilość porów.

### Mikrostruktura

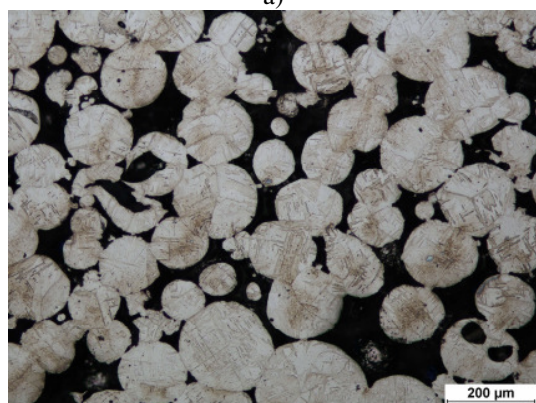
Wyniki obserwacji przedstawiono na rys. 7.



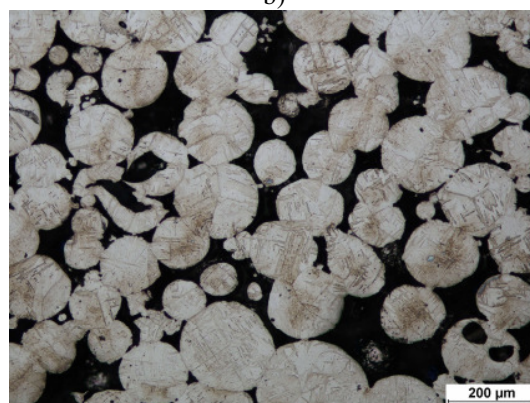
a)



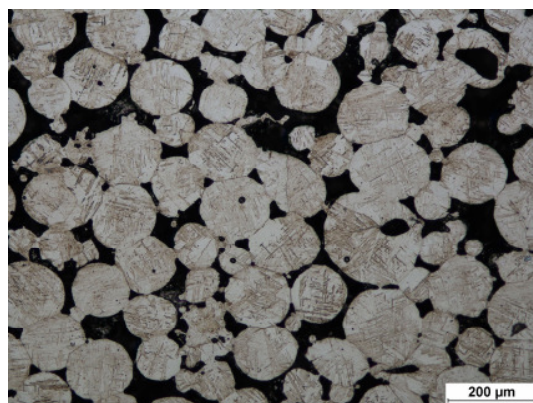
b)



c)



d)



e)

Rys. 7. Mikrostruktura spieku stopu Ti6Al4V wytworzonego w temperaturze: a) 800 °C, b) 900 °C c) 1000 °C, d) 1100 °C, e) 1200 °C

Fig. 7. Microstructure of the Ti6Al4V alloy sinter produced at the temperature of: a) 800 °C, b) 900 °C c) 1000 °C, d) 1100 °C, e) 1200 °C

*The porosity of sintered compact about 13% reveals about open porous channels in the Ti matrix that possess its good impregnation ability. However the densification behavior of the compact needs to be further examined to define the influence of sintering time on the pore shape, size and concentration.*

### Microstructure

*Observation results are presented on fig. 7.*

Na rys. 7 przedstawiono przykładowe mikrostruktury stopu Ti6Al4V wytworzonego przy różnych wartościach temperatury spiekania (800, 900, 1000, 1100 i 1200 °C). Na przedstawionych zdjęciach jasne pola reprezentują ziarna Ti6Al4V, natomiast pola ciemne – pory. Obserwacje mikrostrukturalne stopu Ti6Al4V we wszystkich przypadkach wykazały występowanie mikrostruktury równoosiowej. W spiekach wytworzonych w temperaturze 800 i 900 °C, co stanowi odpowiednio 48 i 54% temperatury topnienia badanego materiału występują pory o wielkości do 400 µm. Widoczne są małe szyjki (ok. 10 µm) pomiędzy cząstkami. Większość szyjek występuje w przekroju poprzecznym próbki, dlatego nie są one widoczne na zdjęciach. W przypadku materiału spiekanego w temperaturze 1000, 1100 i 1200 °C, co stanowi odpowiednio 60, 66 i 72% temperatury topnienia stopu Ti6Al4V występują pory o wielkości do 200 µm. Między ziarnami sąsiadującymi ze sobą wytworzyły się wyraźne szyjki, świadczy to o prawidłowym przebiegu procesu spiekania. Ilość szyjek powstała pomiędzy cząsteczkami w wyniku spiekania w tych temperaturach jest znacznie większa, niż w przypadku spieków wytworzonych w temperaturze 800 i 900 °C.

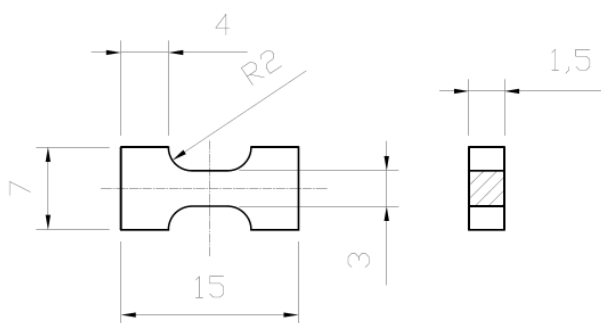
### Badania wytrzymałościowe

Rysunek próbki poddawanej próbie rozciągania przedstawiono na rys. 8, a uśrednione wyniki z przeprowadzonych prób wytrzymałościowych na rozciąganie przedstawiono na rys. 9. Krzywe umocnienia stopu Ti6Al4V spiekanego w różnych temperaturach przedstawiono na rys. 10.

Fig. 7 shows exemplary microstructures of the Ti6Al4V alloy produced at various sintering temperatures (800, 900, 1000, 1100 and 1200 °C). On the presented photographs, the light areas represent Ti6Al4V grains, and the dark fields represent pores. Microstructural observations of the Ti6Al4V alloy showed the presence of an equiaxial microstructure in all cases. In sinters produced at the temperatures of 800 and 900 °C, which constitute, respectively, 48 and 54% of the melting temperature of the studied material, pores of a size of up to 40 µm are present. One can see the small necks (about 10 µm) between the particles. The most of necks between particles are out of cross-section of the sample, that is why they are not seen at the image. In the case of material sintered at the temperatures of 1000, 1100 and 1200 °C, which constitute, respectively, 60, 66, and 72% of the melting temperature of the Ti6Al4V alloy, pores of a size of up to 200 µm are present. Visible necks formed between neighboring grains, which is indicative of the correct course of the sintering process. The content of inter-particle necks formed due to sintering at these temperatures is much higher than for the temperatures of 800-900 °C.

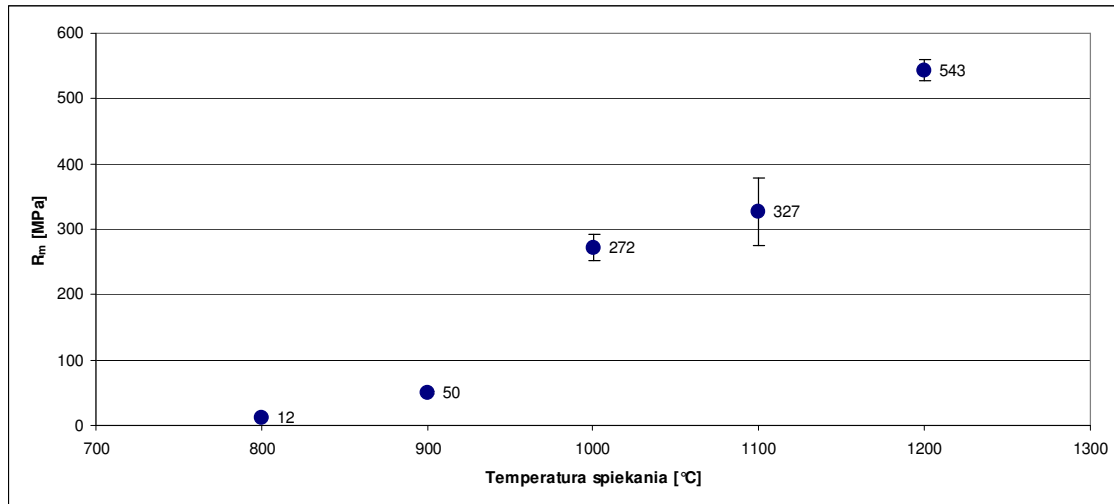
### Strength tests

A drawing of the sample subjected to the tensile test has been presented on fig. 8, and averaged results from conducted tensile strength tests have been presented on fig. 9. Hardening curves of the Ti6Al4V alloy sintered at various temperatures have been presented on fig. 10.



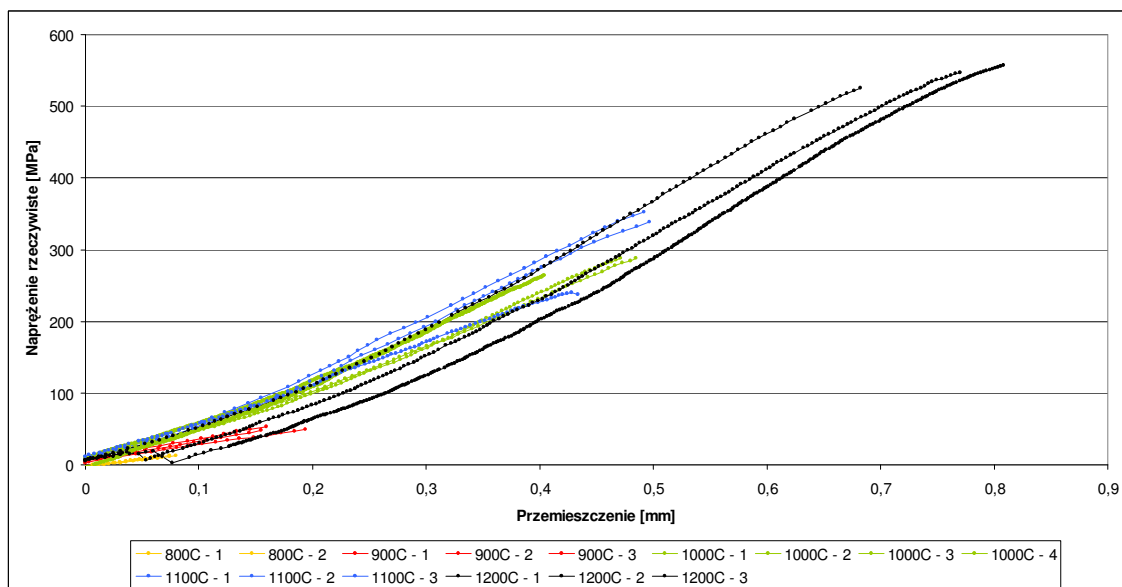
Rys. 8. Rysunek próbki poddawanej próbie rozciągania  
Fig. 8. Drawing of the sample subjected to the tensile test





Rys. 9. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  w funkcji temperatury spiekania stopu Ti6Al4V

Fig. 9. Change in tensile strength  $R_m$  as a function of the sintering temperature of the Ti6Al4V alloy



Rys. 10. Krzywe umocnienia spieków stopu Ti6Al4V wytworzonych przy różnych wartościach temperatury spiekania

Fig. 10. Deformation curves for Ti6Al4V alloy sinters produced at various sintering temperatures

Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 9) można zauważyć, że wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  rośnie wraz ze wzrostem temperatury spiekania, przy czym spieki wytworzone w temperaturach poniżej 1000 °C charakteryzują się wytrzymałością poniżej 50 MPa. Przy temperaturze spiekania 1000 °C i 1100 °C wytrzymałość  $R_m$  przekracza wartość 250 MPa, osiągając 543 MPa dla spieku wytworzonego w temperaturze 1200 °C, co stanowi 53% wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  litego stopu Ti6Al4V o strukturze równoosiowej, która wg [10] wynosi 1020 MPa.

On the basis of the obtained results (fig. 9), it can be observed that tensile strength  $R_m$  increases as sintering temperature increases, with that sinters produced at a temperature below 1000 °C are characterized by a strength below 50 MPa. At a sintering temperature of 1000 °C and 1100 °C, tensile strength  $R_m$  exceeds the value of 250 MPa, reaching 543 MPa for the sinter produced at the temperature of 1200 °C, which constitutes 53% of the tensile strength  $R_m$  of bulk Ti6Al4V alloy with an equiaxial structure, which, according to [10], is equal to 1020 MPa.

Krzywe umocnienia spieków stopu Ti6Al4V wytworzonych przy różnych wartościach temperatury spiekania przedstawia rys. 10.

Wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  spieku wytworzonego w temperaturze 1200 °C jest dwukrotnie mniejsza niż litego stopu Ti6Al4V stąd też potrzeba dalszej optymalizacji procesu iskrowego spiekania plazmowego celem dalszego zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie. Dalsze badania będą realizowane w przyszłości.

#### 4. PODSUMOWANIE

- Wytworzono próbki ze stopu Ti6Al4V metodą iskrowego spiekania plazmowego przy temperaturze spiekania: 800, 900, 1000, 1100 i 1200 °C i stałych parametrach procesu spiekania: ciśnienie prasowania 5 MPa, prędkość nagrzewania 100 °C/min, czas spiekania 5 minut, czas trwania przerwy pomiędzy impulsami 20% czasu trwania impulsu.
- Wraz ze wzrostem temperatury spiekania próbek ze stopu Ti6Al4V nastąpił wzrost gęstości i wytrzymałości na rozciąganie. Największą wytrzymałość na rozciąganie (543 MPa) wykazują próbki o najmniejszej porowatości (13%) spiekane w temperaturze 1200 °C, stanowiącej 72% temperatury topnienia materiału bazowego.

*Hardening curves for Ti6Al4V alloy sinters produced at various sintering temperatures are shown on fig. 10.*

*$R_m$  of porous compact sintered at 1200 °C is twice lower than those of solid Ti6Al4V alloy that reveals about need to further optimize the sintering process to achieve much higher strength of interparticle necks. This work will be made in future.*

#### 4. CONCLUSION

- *Samples from the Ti6Al4V alloy were produced using the spark plasma sintering method at sintering temperature of 800, 900, 1000, 1100 and 1200 °C, and constant sintering process parameters: pressing pressure 5 MPa, heating rate 100 °C/min, sintering time 5 minutes, duration of breaks between impulses equal to 20% of the impulse duration.*
- *As sintering temperature increased for Ti6Al4V alloy samples, density and tensile strength also increased. The greatest tensile strength (543 MPa) is exhibited by samples with the least porosity (13%), sintered at a temperature of 1200 °C, constituting 72% of the melting temperature of the base material.*

#### LITERATURA/REFERENCES

- [1] Song S., Wang Z., Shi G.: Heating mechanism of spark plasma sintering. *Ceramics International* (zaakceptowany do druku 24.07.2012).
- [2] Voisin T., Durand L., Karnatak N., Le Gallet S., Thomas M., Le Berre Y., Castagné J., Couret A.: Temperature control during Spark Plasma Sintering and application to up-scaling and complex shaping. *Journal of Materials Processing Technology* 2013 nr 213 s. 269-278.
- [3] Deymuyneck M., Erauw J., Van der Biest O., Delannay F., Cambier F.: Densification of alumina by SPS and HP. A comparative study 2012 t. 32 nr 9 s. 1957-1964.
- [4] Santanach J.G., Estournès C., Weibel A., Chevallier G., Bley V., Laurent Ch., Peigney A.: Influence of pulse current during Spark Plasma Sintering evidenced on reactive alumina-hematite powders. *Journal of the European Ceramic Society* 2011 t. 31 nr 13 s. 2247-2254.
- [5] Santanach J.G., Weibel A., Estournès C., Yang Q., Laurent Ch., Peigney A.: Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypothesis on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. *Acta Materialia* 2011 t. 59 nr 4 s. 1400-1408.
- [6] Garbiec D., Rybak T., Heyduk F., Janczak M.: Nowoczesne urządzenie do iskrowego spiekania plazmowego proszków SPS HP D 25 w Instytucie Obróbki Plastycznej. *Obróbka Plastyczna Metali* 2011 t. XXII nr 3 s. 221-225.

- 
- [7] Garbiec D., Heyduk F.: Spiekanie tytanu i hydroksyapatytu metodą iskrowego spiekania plazmowego. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* 2012 t. LXXIX nr 8 s. 569-574.
  - [8] Michalski A., Rosiński M.: Metoda impulsowo-plazmowego spiekania: podstawy i zastosowanie. *Inżynieria Materiałowa* 2010 R. 31 nr 1 s. 7-11.
  - [9] Rosiński M., Michalski A., Oleszak D.: Nanokrystaliczne kompozyty NiAl-TiC spiekane metodą impulsowo-plazmową. *Inżynieria Materiałowa* 2004 R. 25 nr 5 s. 820-823.
  - [10] Jurczyk M., Jakubowicz J.: *Bionanomateriały*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008, s. 25.