

Niskotemperaturowe starzenie cyrkonowych materiałów ceramicznych Y-TZP

Cz. 2. Wstępne badania procesu z wykorzystaniem techniki EBSD

MGR PAULINA TYMOWICZ-GRZYB, DR INŻ. ZBIGNIEW JAEGERMANN
INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, WARSZAWA

Wprowadzenie

Ze względu na swoje właściwości fizyko-mechaniczne, biokompatybilność oraz właściwości estetyczne, tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru Y-TZP (ang. *Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal*) jest stosowany jako materiał na podbudowy koron i mostów w protetyce stomatologicznej [2, 3, 4].

Tlenek cyrkonu występuje w trzech odmianach polimorficznych: jednoskośnej (*m* – ang. *monoclinic*), tetragonalnej (*t* – ang. *tetragonal*) oraz regularnej (*c* – ang. *cubic*). Stabilna termodynamicznie w warunkach normalnych jest faza jednoskośna. Przejście do formy tetragonalnej następuje w temperaturze powyżej 1170°C, z dalszym wzrostem temperatury forma tetragonalna przechodzi w formę regularną. Najlepsze właściwości mechaniczne wykazuje odmiana tetragonalna, która jest niestabilna w warunkach normalnych, gdyż podczas chłodzenia w temperaturze 950°C zachodzi przemiana powrotna $t \rightarrow m$. W celu stabilizacji fazy tetragonalnej stosuje się domieszkowanie tlenkami, np. Y_2O_3 , CaO, MgO, czy CeO_2 [5]. Mechanizm stabilizacji $t-ZrO_2$ polega na przesunięciu temperatury początku przemiany $t \rightarrow m$, poniżej temperatury otoczenia i spowodowaniu, że przemiana zostanie wywołana dopiero naprężeniami mechanicznymi. Dzięki temu sieć tlenku cyrkonu pozostaje tetragonalna, nawet po osiągnięciu temperatury pokojowej, przy czym normalnie – bez dodatków – w tych warunkach przemiana w formę jednoskośną zachodzi znacznie wcześniej, przy wyższej temperaturze. Tlenek cyrkonu z obniżoną temperaturą przemiany określa się mianem stabilizowanego.

Pomimo bardzo wysokiej początkowej wytrzymałości i odporności na pękanie [6], ceramika Y-TZP ma jedną istotną wadę, a mianowicie w podwyższonej temperaturze i wilgotności (np. po implantacji) może samorzutnie przekształcać się w fazę jednoskośną. Proces ten jest podstawą starzenia niskotemperaturowego LTD (ang. *Low-Temperature Degradation*) [7]. Ponieważ przemianie $t \rightarrow m$ towarzyszy wzrost objętości komórki elementarnej o około 4–5%, zjawisko LTD objawia się rozluźnieniem mikrostruktury i wzrostem chropowatości powierzchni, co skutkuje szybszym zużyciem i osłabieniem materiału. Może to doprowadzić do katastrofalnego uszkodzenia (pęknięcia) elementów wykonanych z Y-TZP [8]. Mechanizm starzenia niskotemperaturowego LTD ceramiek cyrkonowych został dokładnie zbadany i opisany [9–12].

SŁOWA KLUCZOWE

ceramika cyrkonowa, starzenie niskotemperaturowe, XRD, SEM, EBSD

KEYWORDS

dental prosthetics, zirconia ceramics, low-temperature degradation, XRD, SEM, EBSD

mgr Paulina Tymowicz-Grzyb



Absolwentka Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Od 2010 roku jest asystentem, obecnie w Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB. Opiekun Pracowni Mikroskopii Skaningowej i Pracowni

Szlifierskiej. Prowadzi prace naukowo-badawcze związane tematycznie z profilem Zakładu.
e-mail: p.grzyb@icimb.pl

STRESZCZENIE

W publikacji przedstawiono wyniki badania zjawiska starzenia niskotemperaturowego materiałów cyrkonowych metodą opartą na dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD (ang. *Elektron Backscattered Diffraction*).

Celem pracy była próba odpowiedzi na pytanie czy metoda EBSD może służyć do zidentyfikowania początkowych etapów procesu niskotemperaturowego starzenia materiałów cyrkonowych Y-TZP. Do celów porównawczych wykorzystano wcześniejsze wyniki badań procesu starzenia prowadzone metodami XRD i obserwacji SEM, opublikowane w części 1 artykułu [1].

Analiza wyników przeprowadzonych badań pokazała, że czułość metody EBSD w wykrywaniu wczesnych zmian transformacji $t \rightarrow m$ jest znacznie wyższa niż metod XRD i SEM. Analiza obrazów dyfrakcyjnych uzyskanych metodą EBSD wykazała obecność fazy jednoskośnej w powierzchniowych warstwach materiałów pomimo tego, że nie wykazały jej badania dyfrakcyjne XRD.

SUMMARY

Low-temperature degradation of Y-TZP zirconia ceramics. Part 2: Preliminary EBSD study

The results of EBSD (*Elektron Backscattered Diffraction*) study on the low-temperature degradation (LTD) phenomenon of zirconia materials were presented.

The aim of the study was to answer the question whether the EBSD method can be used to identify the initial LTD stages of Y-TZP zirconia. For comparative purposes, previous results on XRD study and SEM observation, published in part 1 of the article, was used. The results of the studies have shown that the sensitivity of EBSD method for detecting early stages of $t \rightarrow m$ transformation is significantly higher than that of XRD and SEM. Analysis of EBSD diffraction patterns revealed the presence of monoclinic phase in the superficial layers of materials despite the fact that the diffraction patterns did not show it.

W ramach pierwszej części pracy [1] badano wpływ procesu starzenia niskotemperaturowego LTD na materiały ceramiczne Y-TZP wytwarzane w Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB. Przeprowadzono badania składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD, a także obserwacje skaningowym mikroskopem elektronowym SEM próbek niestarzonych i starzonych. Zarówno badania XRD, jak i obserwacje mikrostruktury potwierdziły zmiany charakterystyczne dla procesu starzenia LTD ceramiki cyrkonowej, co dobrze zgadzało się z doniesieniami literaturowymi [12]. Badania XRD wykazały, że zawartość nowopowstałej fazy jednoskośnej była proporcjonalna do czasu starzenia. Obserwacje mikroskopowe potwierdziły wyniki badań XRD i wykazały, że badane materiały reagują na ekspozycję hydrotermalną w różnym stopniu.

Celem drugiej części pracy była próba odpowiedzi na pytanie, czy metoda EBSD, oparta na dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych, może służyć do zidentyfikowania początkowych etapów procesu niskotemperaturowego starzenia materiałów cyrkonowych Y-TZP. Zarówno podstawy teoretyczne, jak i prezentowane w literaturze przedmiotu zastosowania metody EBSD, dawały szansę na jej użyteczność w badaniach rozmieszczenia faz krystalicznych w materiałach cyrkonowych, szczególnie w badaniu przemiany fazowej $t \rightarrow m$ ZrO₂ [13].

Badania zjawiska LTD prowadzono na próbkach wykonanych z siedmiu materiałów cyrkonowych Y-TZP, które są lub były wykorzystywane do wytwarzania bloków cyrkonowych w Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB dla protetyki stomatologicznej [1]. W niniejszej publikacji przedstawiono wyniki badań dla trzech wybranych materiałów, różniących się między sobą dynamiką procesu LTD. Przywołano wyniki badań składu fazowego XRD i obserwacji mikrostruktury SEM z pierwszej części artykułu i porównano z wynikami otrzymanymi metodą EBSD, dla próbek niestarzonych i starzonych 5h.

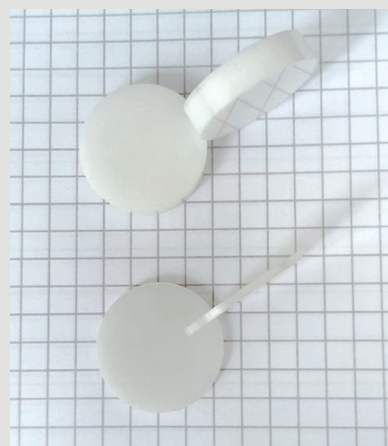
Zastosowane materiały

Próbki wykonano z następujących granulatów do prasowania (ang. *ready to press powders*):

- HT (Treibacher AG) – oznaczony symbolem HT,
- Zpex Smile (Tosoh) – oznaczony symbolem SMILE,
- 3Y-TZP do zastosowań technicznych – oznaczony symbolem OLD.

Granulat HT jest jednym z surowców stosowanych do produkcji bloków cyrkonowych w ICiMB. Granulat SMILE, wiodącego producenta granulatów cyrkonowych do prasowania jest szczególnie polecany do wykonywania elementów protez pełnokonturowych o bardzo dużej przeświecalności. Jako jedyny oprócz stabilizowanej fazy tetragonalnej, SMILE zawiera również fazę regularną ZrO₂ [1]. Granulat cyrkonowy oznaczony symbolem OLD był stosowany do wytwarzania cyrkonowej ceramiki technicznej w latach 90. XX wieku, a do badań został użyty jako kontrola negatywna.

Z granulatów wykonano próbki do badań, w formie krążków o średnicy 25 mm i wysokości ok. 3 i 7 mm, które wypalono w temperaturach zalecanych przez producentów granulatów. Krążki wstępnie szlifowano, a następnie polerowano pastami diamentowymi o malejącej gradacji ziaren: 9 μm, 3 μm i 1 μm. W końcowej fazie przygotowania próbek do badań polerowano je z użyciem polerki wibracyjnej, stosując roztwór krzemionki koloidalnej. Tak przygotowane próbki (przykład przedstawiono na rys. 1) poddano procesowi przyspieszonego starzenia w autoklawie, gdzie zostały poddane działaniu pary wodnej o temperaturze 134°C i ciśnieniu 0,2 MPa przez 1,5 i 5 godzin (czas 5 godzin przyjęto za normą PN-EN ISO 13356 „Implanty chirurgiczne. Materiały ceramiczne oparte na tetragonalnym tlenku cyrkonu stabilizowanym tlenkiem itru Y-TZP”).



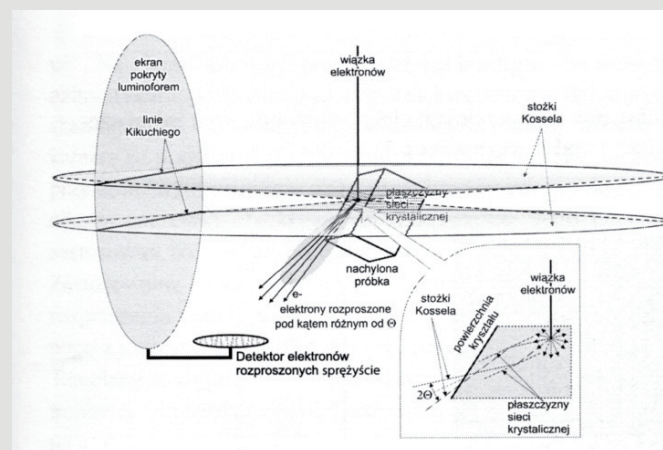
Rys. 1. Próbki wykonane z granulatu SMILE.

Metody badań

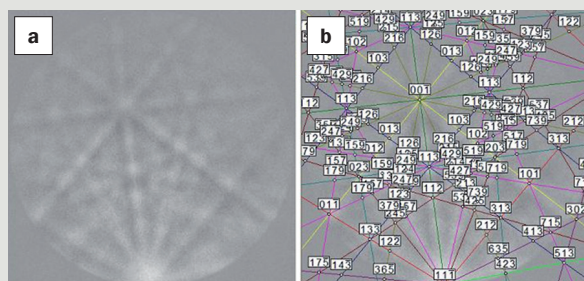
Analizę składu fazowego próbek wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej w układzie Bragg-Brentano na dyfraktometrze wyposażonym w lampę z anodą miedzianą. Identyfikacji faz dokonano poprzez porównanie zarejestrowanych dyfraktogramów z wzorcami znajdującymi się w bazie ICDD PDF-2 i PDF-4+ 2015 przy użyciu programu DIFFRACplus EVA-SEARCH. Analizę ilościową przeprowadzono metodą Rietvelda przy użyciu programu TOPAS v5 z wykorzystaniem opublikowanych struktur krystalicznych.

Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową. Obrazowanie mikrostruktury próbek niepokrytych warstwą materiału przewodzącego wykonano w warunkach niskiej próżni, przy użyciu detektora vCD (obrazowanie elektronami wstecznie rozproszonymi BSE – ang. *Backscattered Electrons*).

Analizę fazową metodą EBSD wykonano, wykorzystując układ pomiarowy do dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych. Metoda EBSD opiera się na ugięciu elektronów wstecznie rozproszonych na płaszczyznach krystalograficznych badanego materiału w jego przypowierzchniowych warstwach [13]. Pierwotne elektrony wiązki padającej na próbkę zostają ugięte na płaszczyznach krystalograficznych zgodnie z prawem Bragga, tworząc tzw. stożki Kossela (rys. 2). Gdy stożki przecinają płaszczyznę ekranu kamery pokrytego fosforem, tworzą system pasm, zwanych liniami Kikuchiego (rys. 3a). Różne materiały krystaliczne o określonej symetrii generują charakterystyczne układy linii Kikuchiego, właściwe dla danej orientacji krystalograficznej.



Rys. 2. Schemat tworzenia obrazu dyfrakcyjnego elektronów wstecznie rozproszonych [13].



Rys. 3. Linie Kikuchiego z próbki SMILE niestarzanej: a) obraz dyfrakcyjny zarejestrowany bezpośrednio na ekranie kamery, b) zindeksowany obraz dyfrakcyjny.

Tab. 1. Ilościowa analiza fazowa badanych próbek materiałów cyrkonowych.

Symbol próbki	Czas starzenia [h]	Zawartość faz krystalicznych ZrO ₂ [% wag.]			
		Tetragonalna 1	Tetragonalna 2	Jednoskośna	Regularna
HT	0	78,4 ± 0,3	21,6 ± 0,3	n.w.	n.w.
	1,5	75,5 ± 0,3	21,6 ± 0,3	2,87 ± 0,17	n.w.
	5	64,9 ± 0,4	27,4 ± 0,4	7,64 ± 0,17	n.w.
SMILE	0	25,2 ± 0,5	36,2 ± 0,7	n.w.	38,6 ± 0,7
	1,5	24,4 ± 0,3	39,1 ± 0,4	n.w.	36,4 ± 0,3
	5	25,4 ± 0,3	39,1 ± 0,4	n.w.	35,5 ± 0,3
OLD	0	78,7 ± 0,3	20,7 ± 0,3	0,65 ± 0,7	n.w.
	1,5	74,5 ± 0,3	21,7 ± 0,3	3,71 ± 0,2	n.w.
	5	56,3 ± 0,4	28,3 ± 0,4	15,4 ± 0,2	n.w.

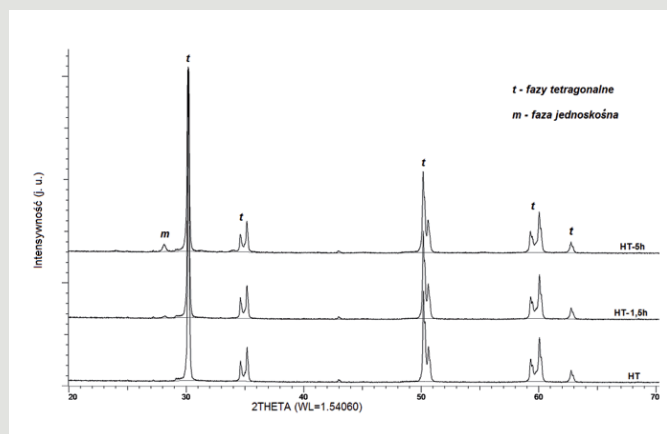
Sprzężona ze skaningowym mikroskopem elektronowym kamera dokonuje akwizycji sygnału emitowanego z próbki, natomiast oprogramowanie OIM™ umożliwia przeprowadzenie analizy mikrostruktury próbki i jej wizualizację na wiele sposobów. W publikacji wyniki badań przedstawiono w formie mapy mówiącej o jakości obrazu dyfrakcyjnego (Band Contrast), mapy fazowej i mapy rozkładu zmian orientacji krystalograficznej.

Omówienie wyników badań

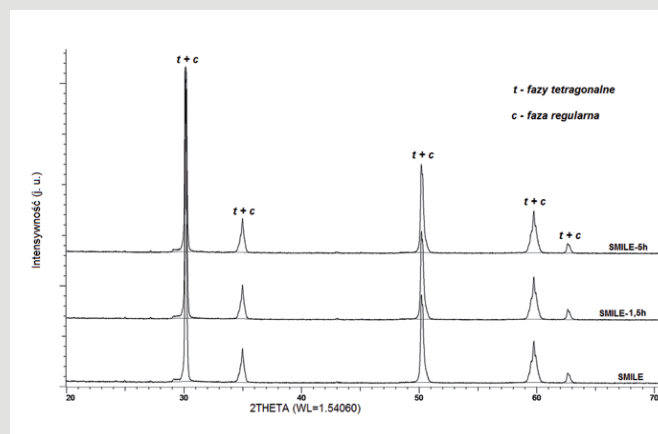
Badania fazowe przeprowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazały wpływ procesu starzenia hydrotermalnego większości badanych materiałów Y-TZP na ich skład fazowy (tab. 1, dyfraktogramy przedstawiono na rys. 4–6) [1]. Zawartość fazy jednoskośnej w starzonych próbkach była proporcjonalna do czasu starzenia. Dowiedzono także, że tworzywo cyrkonowe starej generacji (OLD) jest, w większym niż inne materiały stopniu, podatne na przemianę fazową pod wpływem zastosowanych czynników zewnętrznych. Po starzeniu, udział niepożądaną fazy jednoskośnej w materiale OLD wzrastał z 0,65% wag. do 15% wag. Natomiast jedynym materiałem, który w badaniach XRD nie wykazał przemiany fazowej t→m, nawet po najdłuższym czasie starzenia, była ceramika cyrkonowa zawierająca dodatek fazy regularnej ZrO₂ (SMILE).

Analizując uzyskane dyfraktogramy metodą Rietvelda stwierdzono, że we wszystkich badanych próbkach występują dwie fazy tetragonalne, różniące się parametrami komórki elementarnej [1].

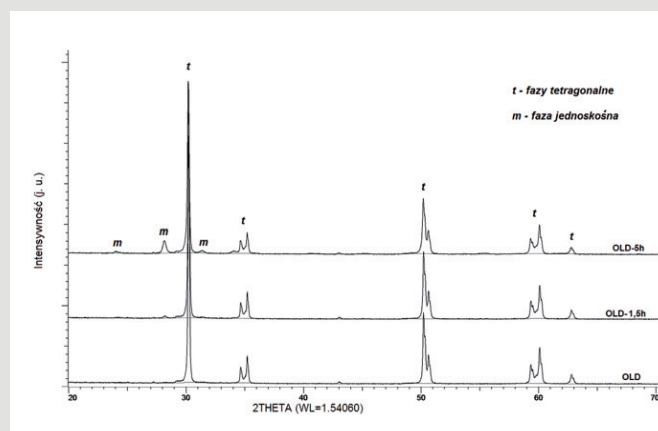
Wyniki badań XRD zestawiono z obserwacjami mikroskopowymi wypolerowanych przekrojów próbek (rys. 7–9) oraz z mapami orientacji faz krystalicznych otrzymanymi metodą EBSD (rys. 10–14). Obserwacje powierzchni próbek niestarczonych i starzonych nie pozwoliły na wykrycie różnic pomiędzy próbkami.



Rys. 4. Dyfraktogramy próbki HT niestarzanej, starzonej 1,5 h i starzonej 5 h.



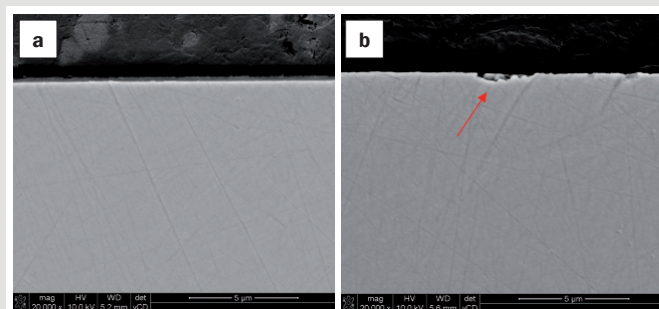
Rys. 5. Dyfraktogramy próbki SMILE niestarzanej, starzonej 1,5 h i starzonej 5 h.



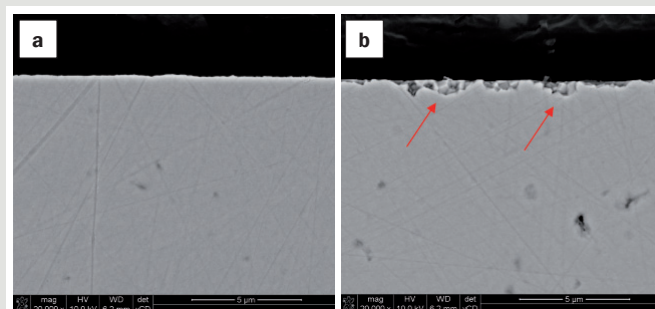
Rys. 6. Dyfraktogramy próbki OLD niestarzanej, starzonej 1,5 h i starzonej 5 h.

Obserwacje materiału HT po starzeniu trwającym 5h wykazały charakterystyczne, bardzo płytkie zmiany na przekroju, które objawiają się wystąpieniem nieciągłości i miejscowym „rozluźnieniem” struktury ziaren (rys. 7b).

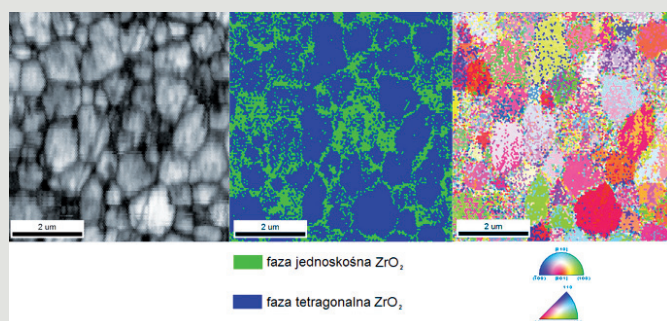
Pomimo że badania XRD nie wykazały obecności fazy jednoskośnej w niestarzanej próbce HT, a wygląd powierzchni próbki nie wskazywał na obecność tej fazy (rys. 7a), mapa fazowa uzyskana techniką EBSD wykazała obecność fazy jednoskośnej (rys. 8). W próbce niestarzanej faza ta jest zlokalizowana głównie w pobliżu granic międzyziarnowych, natomiast w próbce po 5h starzenia wykazano ziarna, w których nastąpiła całkowita transformacja t→m



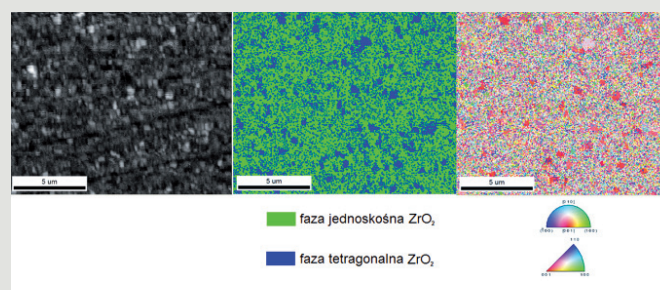
Rys. 7. Obrazy mikroskopowe próbek materiału HT: a) przełamu próbki niestarzonej, b) przełamu próbki starzonej 5 godzin (pow. 20 000×).



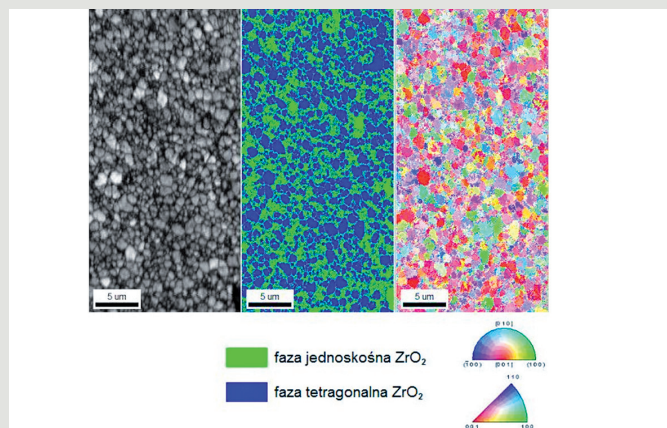
Rys. 10. Obrazy mikroskopowe próbek materiału OLD: a) przełamu próbki niestarzonej, b) przełamu próbki starzonej 5 godzin (pow. 20 000×).



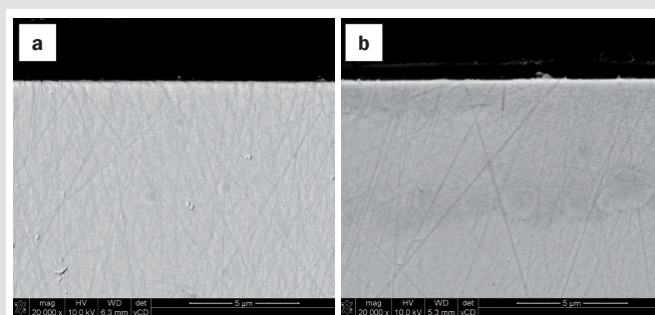
Rys. 8. Obrazy EBSD próbki HT niestarzonej, od lewej: mapa Band Contrast, mapa fazowa, mapa rozkładu zmian orientacji krystalograficznej.



Rys. 11. Obraz EBSD próbki OLD starzonej 5h, od lewej: mapa Band Contrast, mapa fazowa, mapa rozkładu zmian orientacji krystalograficznej.



Rys. 9. Obraz EBSD próbki HT starzonej 5h, od lewej: mapa Band Contrast, mapa fazowa, mapa rozkładu zmian orientacji krystalograficznej.



Rys. 12. Obrazy mikroskopowe próbek materiału SMILE: a) przełamu próbki niestarzonej, b) przełamu próbki starzonej 5 godzin (pow. 20 000×).

Najlepiej widoczne zmiany mikrostruktury, będące wynikiem przemiany $t \rightarrow m$ po starzeniu zaobserwowano w przypadku materiału OLD. Na przekroju (rys. 10b) widoczne są wyraźne „rozluźnienie” struktury i ubytki ziaren, dochodzące miejscami do 3 μm w głąb materiału.

Efekty fazowe procesu LTD są jeszcze bardziej uwidocznione na mapach EBSD (rys. 11). Powierzchnia próbek OLD po starzeniu wykazuje znaczącą przewagę fazy jednoskośnej nad tetragonalną, choć badania XRD wykazały, że udział m dochodzi jedynie do 15,4%.

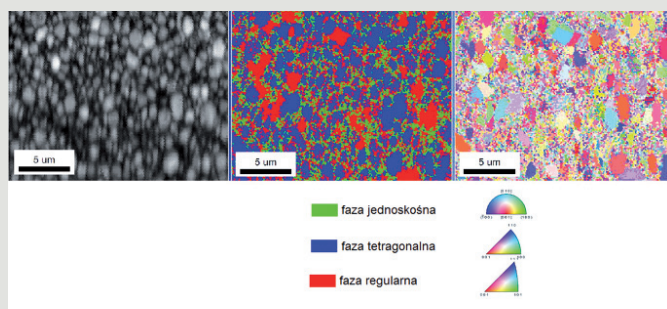
W materiale SMILE zawierającym – zgodnie z wynikami badań XRD – fazę regularną ZrO_2 i niezawierającym fazy jednoskośnej (tab. 1), w obrazach mikrostruktury nie odnotowano zmian ani przed starzeniem, ani po 5-godzinny cykl starzenia. Obserwacje przełamu próbek wskazują na to, że struktura powierzchni jest jednorodna, bez ubytków (rys. 12b).

Badania EBSD wskazują jednak na pojawienie się niewielkich ilości fazy jednoskośnej, już w próbce niestarzonej (rys. 13) i znaczny wzrost zawartości fazy m w próbce starzonej (rys. 14).

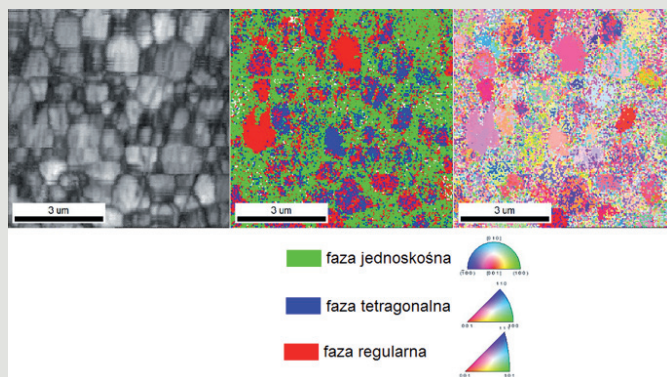
Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy przebadano materiały cyrkonowe Y-TZP pod kątem zmian składu fazowego (metody XRD i EBSD) i zmian mikrostruktury (obserwacje SEM) zachodzących pod wpływem procesu LTD. Wykazano, że współczesne materiały cyrkonowe przeznaczone do implantacji cechują się znacznie niższą podatnością na starzenie niskotemperaturowe niż materiały do zastosowań technicznych.

Wyniki przeprowadzonych badań pokazały, że czułość metody EBSD w wykrywaniu wczesnych zmian transformacji $t \rightarrow m$ jest znacznie wyższa niż metod XRD i SEM. Analiza obrazów dyfrakcyjnych wykazała obecność fazy jednoskośnej w powierzchniowych warstwach



Rys. 13. Obraz EBSD próbki SMILE niestarzonej. Od lewej: mapa Band Contrast, mapa fazowa, mapa rozkładu zmian orientacji krystalograficznej.



Rys. 14. Obraz EBSD próbki SMILE starzonej 5h. Od lewej: mapa Band Contrast, mapa fazowa, mapa rozkładu zmian orientacji krystalograficznej.

materiałów pomimo tego, że nie wykazały jej badania dyfrakcyjne. Jednocześnie metoda EBSD umożliwia przedstawienie przestrzennego rozmieszczenia poszczególnych faz. Analizując wyniki badań, należy jednak brać pod uwagę to, że przygotowanie próbek do badania EBSD (szlifowanie i wielokrotne polerowanie) może generować przemianę $t \rightarrow m$ w nanoobszarach przypowierzchniowych.

Ponieważ przeprowadzone badania miały charakter wstępny, nasuwają się dalsze problemy badawcze do wyjaśnienia, m.in. dlaczego metoda EBSD wykazała obecność fazy jednoskośnej w próbkach niestarzonych? Czy każda ceramika Y-TZP zawiera taką fazę? Jaka jest ewentualnie jej zawartość w materiale? Gdzie jest umiejscowiona w mikrostrukturze materiału? Jest zapewne jeszcze więcej pytań, na które należy szukać odpowiedzi.

Znalezienie skutecznej metody wykrywania początkowych etapów procesu starzenia niskotemperaturowego może pomóc w modyfikacji materiałów w kierunku, który pozwoli na jeszcze większe ograniczenie zjawiska LTD. Może też rzucić nowe światło na przyczyny występowania efektu tak zwanego „chippingu”, czyli całkowitego lub częściowego odpryskiwania szkło-ceramicznych warstw licujących od cyrkonowych podbudów stałych uzupełnień protetycznych.

LITERATURA

- [1.] P. Tymowicz-Grzyb, Z. Jaegermann, G. Konopka, Z. Wiśniewski, P. Pęczkowski (2017), *Niskotemperaturowe starzenie cyrkonowych materiałów ceramicznych Y-TZP. Cz. 1. Badania mikrostruktury i przemian fazowych*, „Szkło i Ceramika”, nr 3, ss. 6–10
- [2.] I. Denry, J.R. Kelly (2008), *State of the art of zirconia for dental application*, „Dent. Mater.”, nr 24, 299–307
- [3.] M. Hisbergues, S. Vendeville, P. Vendeville (2009), *Zirconia: established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology*, „J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.”, 88B, ss. 519–529
- [4.] A. Kolenda, Z. Jaegermann, E. Mierzwińska-Nastalska (2016), *Polimorfizm, otrzymywanie i degradacja tlenku cyrkonu – ujęcie źródłowe*, „Protet. Stomatol.”, 66 (1), ss. 27–32
- [5.] J.R. Kelly, I. Denry (2008), *Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview*, „Dent. Mater.”, 24, ss. 289–298
- [6.] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle (2000), *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*, „J. Am. Ceram. Soc.”, 83 (3), ss. 461–487
- [7.] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke (2009), *The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends*, „J. Am. Ceram. Soc.”, 92 (9), ss. 1901–1920
- [8.] G. Maccauro, C. Piconi, W. Burger, L. Piloni, E. De Santis, F. Muratori, I.D. Learmonth (2004), *Fracture of a Y-TZP ceramic femoral head*, „J. Bone Jt. Surg.”, 86B, ss. 1192–1196
- [9.] T. Sato, M. Shimada (1985), *Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water*, „J. Am. Ceram. Soc.”, 68 (6), ss. 356–359
- [10.] J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville (2007), *Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants*, „Ann. Rev. Mater. Res.”, 37, 1–32
- [11.] X. Guo, T. Schober (2004), *Water incorporation in tetragonal zirconia*, „J. Am. Ceram. Soc.”, 4887 (4), ss. 746–748
- [12.] B.D. Flinn, A.J. Raigrodski, A. Singh, L.A. Mancl (2014), *Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application*, „The Journal of Prosthetic Dentistry”, 112 (6), 1377–1384
- [13.] M. Faryna (2012), *Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych w skaningowym mikroskopie elektronowym. Elementy teorii i praktyki*, Wydawnictwa AGH, Kraków

Praca została sfinansowana ze środków przeznaczonych na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.